

**INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Tese de Doutorado

**CONCENTRAÇÕES DE METAIS E HIDROCARBONETOS
POLICÍCLCOS AROMÁTICOS ASSOCIADOS AO MATERIAL
PARTICULADO ATMOSFÉRICO E FLUXO DE DEPOSIÇÃO
SECA EM SALVADOR, BAHIA**

LUIZ SOUZA CARVALHO

**SALVADOR
2008**

LUIZ SOUZA CARVALHO

**CONCENTRAÇÕES DE METAIS E HIDROCARBONETOS
POLICÍCLCOS AROMÁTICOS ASSOCIADOS AO MATERIAL
PARTICULADO ATMOSFÉRICO E FLUXO DE DEPOSIÇÃO
SECA EM SALVADOR, BAHIA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade.
Co-Orientador: Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira.

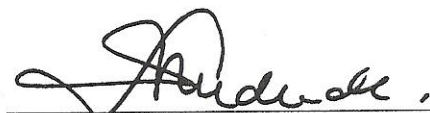
**SALVADOR
2008**

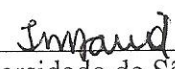
TERMO DE APROVAÇÃO

LUIZ SOUZA CARVALHO

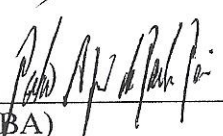
CONCENTRAÇÕES DE METAIS E HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO
E FLUXO DE DEPOSIÇÃO SECA EM SALVADOR, BAHIA

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade - Orientador 
Doutorado em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, (PUC-RJ)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Jorge Mauricio David 
Doutorado em Química Orgânica, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. José Patrocínio Hora Alves 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira – Co-orientador 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dra. Marta Valéria Almeida Santana de Andrade (UNEB) 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade do Estado da Bahia

Salvador, 05 de junho de 2008.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida.

Aos Professores Doutores Jailson Bittencourt de Andrade e Pedro Afonso de Paula Pereira, pela Orientação e Co-orientação respectivamente, pela amizade, capacidade de transmitirem otimismo, e por construírem o conhecimento de forma multidisciplinar.

Aos Professores e funcionários do D.Q.G.I. pelo incentivo durante o curso de Doutorado.

Aos colegas do LPQ-IQ-UFBA, Eliane Teixeira Sousa, Cláudia Martins, Luciana Silva, Wilson Lopes, Nei Carvalho Bahia, Márcia Veloso, Anselmo Pinheiro, Adalberto Menezes, Liliane Conceição, Lílian Guarieiro, André de Carvalho, Luciana Azevedo, Clícia Benevides, Joyce Mara dos Santos Barbosa, Lídia Silva de Oliveira, Nádia Aragão, Regina Lovatti, Albertino Barreto de Carvalho, Rosangela de Jesus, Thalita da Silva, Fábio Santos de Oliveira, Joelma Pereira dos Santos, Marina de Mendonça Reis, Frederico de Medeiros Rodrigues, Vandelma de Moraes, Aline Guariero, Luciana Cavalcante, Paulo Mesquita, Gisele Olímpio da Rocha, pela participação, solidariedade e harmoniosa convivência.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq, FINEP, FAPESB e ANEEL, pelo suporte financeiro.

**DEDICO Á MEUS PAIS HONORATO FLORIANO
(IN MEMORIUM) E D. SENHORA (IN
MEMORIUM): PELO EXEMPLO.**

SUMÁRIO

SUMÁRIO	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1 INTRODUÇÃO	
1.1 Generalidades	01
1.2 Poluição Química	01
1.2.1 Abordagens para Diminuição da Poluição Química	03
1.2.2 Impactos de Metais e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH) Associados ao Material Particulado Atmosférico (PMA) na Saúde Humana	04
1.3 Objetivos	05
1.4 Referências	06
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	
2.1 Aerossol	08
2.2 O Material Particulado Atmosférico (PMA)	08
2.3 O Diâmetro aerodinâmico das partículas	09
2.4 Classificação das partículas.	09
2.4.1 Classificação das partículas com relação a origem	10
2.4.2 Classificação das partículas apenas por tamanho	10
2.4.3 Classificação em função da capacidade de serem absorvidas pelo homem	10
2.5 Fontes de emissão	11
2.5.1 Critério para Classificação das Fontes de Emissão	11
2.6 Algumas Propriedades dos PAH	13
2.7 Algumas propriedades dos metais	14
2.8. Processo de Remoção de material particulado atmosférico	15
2.8.1 Processos Físicos de Remoção de PAH e metais da Atmosfera	15

2.8.1.1	Deposição Úmida	16
2.8.1.2	Deposição Seca	16
2.8.2	Processos Químicos de Remoção de PMA.	17
2.8.2.1	Processos Químicos de Remoção de metais.	18
2.8.2.2	Processos Químicos de Remoção de PAH.	18
2.9	Amostragem	18
2.9.1	HI-VOL	19
2.9.2	LOW-VOL	20
2.10	Impactos de PMA no ambiente	23
2.10.1	Impactos de PMA e metais na saúde humana	24
2.10.2	Impacto de PMA na vegetação	26
2.10.3	Impacto de PMA da fauna	26
2.10.4	Impactos de PMA nos materiais	26
2.11	Referências	27

3 CONCENTRAÇÕES DE METAIS E FLUXOS DE DEPOSIÇÃO SECA ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO EM SALVADOR

3.1	Introdução	30
3.2	Experimental	32
3.2.1	Sítios e metodologia de amostragem	32
3.2.2	Preparação e Análise das Amostras	34
3.3	Testes Estatísticos	35
3.4	Resultados e Discussão	36
3.4.1	Partículas TSP e PM ₁₀ no ar: Avaliação Estatística	36
3.4.2	Fatores de Enriquecimento	46
3.4.3	Estimativa de Fluxo de Deposição Seca	48
3.5	Conclusões	50
3.6	Referências	52

4 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NO PARTICULADO ATMOSFÉRICO E SEUS FLUXOS DE DEPOSIÇÃO SECA EM SALVADOR

4.1	Introdução	55
4.2	Experimental	57
4.2.1	Metodologia de Amostragem	57
4.2.2	Preparação de amostra e análise por GC-MS	57
4.2.2.1	Análise qualitativa por GC-MS	60
4.2.2.2	Análise quantitativa por GC-MS	60
4.3	Resultados e Discussão	63
4.4	Estudo Estatístico	69
4.5	Partícula associada ao fluxo de deposição seca dos PAH	77
4.6	Conclusões	81
4.5	Referências	82
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	86
5.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	87
5.2	Currículo	88
5.3	Atividades nos últimos 5 anos	88
	ANEXOS	
	1. Glossário	90
	2. Estrutura, nomenclatura, massa molar, P.E. (normal) e P.F. (normal) de alguns PAH de interesse.	96
	4. Formulários de campo.	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das áreas de deposição de partículas no sistema respiratório	11
Figura 2 - Equilíbrio (vapor / material particulado)	16
Figura 3 - Distribuição dos PAH na fase gasosa e material particulado	17
Figura 4 - HI-VOL (cortado por um plano vertical).	19
Figura 5 - HI-VOL e Denuder, corte por um plano vertical.	20
Figura 6 - Corte vertical de um estágio de impactador de cascata	21
Figura 7 - Corte por um plano vertical de um amostrador Andersen AN200.	22
Figura 8 - Desenho esquemático do amostrador tipo NanoMoudi™.	23
Figura 9 - Localização dos três sítios de amostragem de material particulado.	34
Figura 10 - Contribuição percentual de cada metal para cada sítio.	38
Figura 11 - (a) Representa os valores de média aritmética, para PM_{10} e concentração de metais, na estação de ônibus da Lapa ; (b) Comparação nos períodos da manhã, tarde e noite de PM_{10} e concentração de metais baseadas na média aritmética para a estação de ônibus da Lapa. Em ambos as barras indicam \pm o desvio padrão.	40
Figura 12 – PCA. (a) sítios de amostragem b) para metais (limite de confiança 95%).	42
Figura 13 - Análise de Cluster para limite de confiança de 95% : (a) Estação da Lapa; (b) Bananeira; (c) Aratu#1 TSP; (d) Aratu#2 TSP; (e) Aratu#1 PM_{10} Aratu#2 PM_{10} .	43
Figura 14 - Valores de média aritmética para TSP e PM_{10} e concentração de metais para os sítios (a) Aratu#1 e (b) Aratu#2. Barras indicam \pm o desvio padrão.	44
Figura 15 - Valores de média aritmética para TSP e concentração de metais para o sítio de Bananeiras. Barras indicam \pm o desvio padrão.	46
Figura 16 - Cromatograma (GC-MS modo TIM).	62
Figura 17 - Cromatograma (GC-MS modo SIM).	63
Figura 18 - Contribuição % de cada PAH, e espécies carcinogênicas, na massa total, para cada sítio.	66
Figura 19 - Comparação de médias de concentrações de PAH, associado ao PM_{10} em dias diferentes (cada dia representa no mínimo 3 valores) na Estação de ônibus da Lapa.	68
Figura 20 - Contribuição de acordo com o período do dia, para concentrações de PAH associado ao PM_{10} na Estação de ônibus da Lapa.	68

Figura 21 - Análise de componentes principais (a) para sítios de amostragem, e (b) para PAH (limite de confiança de 95%, n=78).	73
Figura 22 - Análise de Cluster para todos aos sítios de amostragem (limite de confiança de 95%, n=78)	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das partículas de acordo com o tamanho em relação com a origem.	10
Tabela 2 - Inventário das emissões de PMA na Inglaterra em 1993	13
Tabela 3 - Constantes físico-químicas de alguns PAH	14
Tabela 4 - Algumas propriedades dos metais	15
Tabela 5 - Resumo estatístico das concentrações de elementos, TSP e PM ₁₀ em Aratu, Bananeira e Estação de ônibus da Lapa.	37
Tabela 6 - Teste F para PM ₁₀ e TSP do Porto de Aratu (limite de confiança de 95%).	39
Tabela 7 - Correlação de Pearson de metais para todos os sítios (os valores com 95% de limite de confiança estão em negritos).	41
Tabela 8 - Análise do Componente Principal (para 95% de limite de confiança).	42
Tabela 9 - Fatores de enriquecimento baseados na média aritmética relativa de Fe para todos os sítios (valores em negrito indicam contribuição antrópica como a principal fonte).	47
Tabela 10 - Estimativa de traço de metais por fluxo de deposição seca (Fd)	49
Tabela 11 - Propriedades físicas de HPA considerados prioritários pela U.S. EPA	59
Tabela 12 - Resumo estatístico das concentrações TSP e PM ₁₀ de PAH em Aratu Bananeira e Estação de Ônibus da Lapa	64
Tabela 13 - Conteúdo de PM coletado nos sítios (unidades em $\mu\text{g g}^{-1}$).	67
Tabela 14 - Correlação de Pearson de PAH, para todos os sítios (valores com 95% de limite de confiança estão em negrito).	71
Tabela 15 - Razão diagnóstico de PAH para este estudo e por diferentes Fontes.	75
Tabela 16 - Estimativas de Fluxo de deposição seca (Fd) para PAH Particulado atmosférico.	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACE	Acenafteno
PCA	Análise dos Componentes Principais
ACI	Acenaftileno
HI-VOL	Amostrador de Grandes Volumes
ANT	Antraceno
LOW-VOL	Amostrador de Pequenos Volumes
atm	Atmosfera (Unidade de pressão)
BaP	Benzo[a]pireno
BaA	Benzo[a]antraceno
BbF	Benzo[b]fluoranteno
BgP	Benzo[g,h,i]perileno
BkF	Benzo[k]fluoranteno
GC-MS	Cromatografia gasosa - espectrometria de massas
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
CIC	Complexo Industrial de Camaçari
Contr. Rel.	Contribuição relativa
CIA	Centro Industrial de Aratu
CRI	Criseno
LC	Cromatografia Líquida
dp	Diâmetro da Partícula
DP	Desvio Padrão
DBA	Dibenzo(a, h)antraceno
DIU	Dispositivo Intrauterino
MOUDI	Depósito Impactador de Microorifício Uniforme
EEA	Elementos de Enriquecimento Anômalo
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica Acoplada ao Plasma Indutivamente
ENE	Elementos Não Enriquecidos
EPA	Environmental Protection Agency
EUA	Estados Unidos da América
eV	Elétron volt
Feth	Fator de equivalência toxicológica em humanos
Fd	Fluxo de Deposição seca
FEN	Fenantreno
FE	Fator de Enriquecimento
FLT	Fluoranteno
FLU	Fluoreno
PAH	Hidrocarboneto(s) Policíclico(s) Aromático(s)
IARC	International Agency for Research on Câncer
IND	Indeno[1,2,3,-c,d]pireno
IPCS	International Programme on chemical Safety
K _{o/w}	Coeficiente de participação octanol / água
Kp	Coeficiente ou constante de Henry
L	Litros
LD	Limite de Detecção
LPQ	Laboratório de Pesquisas Químicas
LQ	Limite de Quantificação
Min	Minutos
TIM	Monitoramento de Íons Totais
SIM	Monitoramento seletivo de Íons

PM	Material Particulado
PM _{2,5}	Material Particulado com diâmetro menor ou igual a 2,5 µm
PM ₁₀	Material Particulado com diâmetro menor ou igual a 10 µm
PMA	Material Particulado Atmosférico
PMS	Material Particulado em Suspensão
MS	Espectrometria de massa
NAF	Naftaleno
N-PAH	Nitro-hidrocarboneto policíclico aromático
nm	Nanômetro
NO _x	Óxidos de nitrogênio
S	Sul
W	Oeste
RJ	Rio de Janeiro
NE	Nordeste
SE	Sudoeste
E	Leste
m	metro
OFM	Oxigenase de função mista
PIR	Pireno
p. v.	Pressão de vapor
PUF	Esponja de Poliuretano
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
PROCONVE	Programa de controle de poluição no ar por veículos automotores
TSP	Partículas Totais em Suspensão
RDM	Rio Doce Manganês
SO _x	Óxidos de enxofre
Torr	Torriceli (unidade de pressão)
u. m. a.	Unidade de massa atômica
Vd	Velocidade de Deposição Seca
US EPA	United State Enviromental Protection Agency
UV	Ultravioleta
ppm(M)	Partes por milhão em massa
ppm(V)	Partes por milhão em volume
ppb(M)	Partes por bilhão em massa
ppb(V)	Partes por bilhão em volume

RESUMO

Os metais traço e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos particulados transportados por via aérea são considerados como um risco á saúde e ao ambiente, pois podem ser absorvido pelo tecido do pulmão humano durante a respiração. A queima de combustível fóssil e da madeira, assim como a incineração de dejetos e processos industriais, são as principais fontes antrópicas de metais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) á atmosfera.. Este trabalho tem a finalidade de determinar as concentrações em suspensão (TSP e PM₁₀ de metais, assim como as concentrações e os perfis dos 16 PAH prioritários para estudos ambientais segundo a U.S. EPA), que estão agregados ao material particulado. Os metais: Fe, Mn, Cu e Zn determinados por ICP-OES, e os PAH foram separados por cromatografia gasosa, identificados e quantificados por GC-MS. A amostragem foi feita em três sítios em Salvador-BA: i) Estação de ônibus da Lapa, ii) Porto de Aratu, iii) Vila de Bananeira,,na ilha de Maré próximo ao Porto de Aratu. Os dados experimentais foram analisados usando o programa (STATISTICA 6 Stat Soft). Para os metais: Fe apresentou as concentrações mais elevadas (variou de 26,8 a 328µgm⁻³) na maioria dos sítios, exceto bananeiras, onde o Zn predominou (variou de 1,83 a 145µgm⁻³). Para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos: BbF apresentou maiores concentrações na maioria dos sítios (variou de 0,130 a 6850ng m⁻³), exceto na estação da Lapa, predominou CRY(variou de 0,075 a 6,85µgm⁻³). Os metais e PAH, são principalmente de fonte antrópica, e podem originar sérios problemas de saúde.

Palavras chave: metais, PAH, ICP-OES, GC-MS, TSP, deposição seca, poluição do ar, Salvador.

ABSTRACT

The trace metals and the polycyclic aromatic hydrocarbons, (PAH), brought air are considered as a risk to the health and to the environment, since they can be adsorbed by the skin, cover of human lung during the process of breathing. The burn of fossil fuel and the wood, as well as the incineration of dejections and industrial processes, those are the main anthropic sources of metals and PAH to the atmosphere. The vehicular emission and resuspension of dust associated with the traffic in urban areas have become the more important synthetic source. The present work have the purpose to determine the atmospheric concentration of the total particles in suspension (TSP and PM_{10} of Fe, Mn, Cu e Zn, as well as the concentrations and profiles of 16 priority PAH, according to U.S. EPA), which are added to the particulated material. The metals are determined by ICP OES, and the PAH are separated for GC-MS. The sampling was made in three places of Salvador-Ba: i) Lapa bus station, ii) Porto de Aratu, iii) the village of Bananeira situated in Ilha de Maré, next to the Porto de Aratu. The experimental data was analysed by using the STATISTICA 6.0 (Stat soft) program. **For metals:** Fe presented higher concentrations (from 26,8 to 328 $\mu\text{g m}^{-3}$ in all places except in Bananeira, that Zn was present higher concentrations (from 1,83 to 145 $\mu\text{g m}^{-3}$. **For PAH:** Bbf presented higher concentrations (from 0,130 to 6850 ng m^{-3}) in all places except for Lapa Station, that CRY (from 0,075 to 6,85 ng m^{-3}) presented higher concentrations. The results indicate that the sources of emissions of the studied places, are mainly from anthropic sources, and can originate serious problems of health.

Keywords: metals, PAH, GC-MS, ICP-OES, PM_{10} , TSP, dry deposition, air pollution, Salvador

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 GENERALIDADES

Da necessidade de aquecimento, de se proteger dos outros animais e de se alimentar o homem começou a queimar madeira em cavernas e assim lançava material particulado (PM) para o ambiente. Os processos naturais como erupções vulcânicas, liberação de substâncias voláteis por algumas plantas, decomposição natural de vegetais e queima espontânea de florestas são exemplos de fontes naturais capazes de poluir o ambiente e também liberar PM.

Em função das atividades atuais, o homem tem provocado no ambiente aumento de: temperatura, ruído, substâncias químicas e radiações, que têm causado os vários tipos de poluição como térmica, sonora, química, visual, entre outras alterações. Assim a civilização moderna é responsável pela alteração indesejável nas características do ambiente.

1.2 POLUIÇÃO QUÍMICA

A poluição química pode ser definida como a adição de qualquer espécie química na água, ar, solo ou alimento que ameaça as atividades, a saúde, ou a sobrevivência dos organismos vivos da terra ou deteriora materiais¹. Um poluente químico se distribui na água ar e solo a depender de suas propriedades como também das condições meteorológicas e topográficas do local.

Aproximadamente 0,1% do ar seco é composto por monóxido de carbono, dióxido de carbono, hélio, neônio, criptônio, metano, hidrogênio, ozônio, óxidos de nitrogênio e amônia, entre outros. Vários desses constituintes podem ser gerados através de processos biológicos e/ou fenômenos atmosféricos (fontes biogênicas). Existem, entretanto, diversos compostos ou partículas que modificam a composição natural da atmosfera e que são lançados no ar por influência do homem (fontes antropogênicas ou antrópicas), sendo classificados como poluentes. Aí se incluem o carbono elementar, óxidos de

enxofre, hidrocarbonetos não metânicos, vários oxidantes, aerossóis de metais, partículas sólidas e substâncias radioativas².

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados como primários ou secundários, conforme a fonte e os mecanismos de formação. Os primários são substâncias químicas que entram diretamente no ar vindas de fontes móveis ou estacionárias. Os secundários resultam das interações na atmosfera de poluentes primários com os componentes do ar (oxigênio, ozônio, amônia, água, etc.), sob a ação de luz UV. Frequentemente, os poluentes secundários são mais tóxicos do que seus poluentes primários precursores².

As conversões atmosféricas e as interações entre as diferentes substâncias, assim como processos de diluição, deposição, adsorção, absorção, entre outros, não evitam que estas se acumulem na atmosfera e se espalhem sobre vastas áreas, em processos que dependem em alto grau de tipo de fonte emissora, origem e propriedade do composto poluente e fatores meteorológicos e topográficos (velocidade e direção dos ventos, inversões térmicas, pressão atmosférica, umidade relativa, topografia da região e distância da fonte emissora, por exemplo).

Os processos antrópicos, como queima de combustíveis fósseis e biomassa, estão diretamente relacionados com o aumento da concentração de traço de metais na atmosfera. Em áreas intensamente industrializadas, as indústrias, são as principais causadoras da poluição do ar. Entretanto, nos grandes centros urbanos, os gases de exaustão de motores de veículos, bem como a evaporação de combustíveis, podem ser os componentes principais da poluição. A quantidade e tipo de substâncias presentes na exaustão irão depender geralmente do tipo de combustível e do grau de manutenção dos motores.

Há cerca de duas décadas, no Brasil, foi iniciado um programa visando a melhoria da qualidade do ar em várias cidades. Nessa época as indústrias eram as principais poluidoras, sendo então incentivado o seu deslocamento de locais urbanos para áreas não urbanas³. A melhoria no controle das emissões industriais resultou na situação atual, em que em grandes cidades brasileiras (tais como São Paulo⁴, Rio de Janeiro^{5,6} e Salvador^{7,8}) os veículos constituem a principal fonte de emissão de poluentes para o ar, destacando-se monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, aldeídos e metais^{4,8}. Alguns

destes poluentes excedem rotineiramente os padrões brasileiros de qualidade do ar^{4,5}.

O primeiro passo no sentido de reduzir as emissões veiculares foi à criação do PROCONVE (Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores), pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, em maio de 1986, visando veículos automotores com motor do ciclo Otto⁹. Foi estimado que, até 1999, a aplicação deste programa poderia resultar numa redução significativa na exaustão de gases poluentes, sendo as cidades mais beneficiadas São Paulo, Rio de Janeiro, Salvador e Belo Horizonte. Entretanto, a única que mantém até agora uma rede de monitoramento é São Paulo.

A atmosfera da cidade de São Paulo emite anualmente cerca de três milhões de toneladas de poluentes, sendo 90% constituídos por gases emitidos por veículos automotores. No inverno, quando ocorre o aumento do nível de poluição atmosférica, o risco de morte por doenças respiratórias pode aumentar em até 12% e o número de internações hospitalares de crianças, por problemas respiratórios cresce em até 20%. A situação observada hoje em São Paulo pode ser extrapolada, mantendo-se as proporções, para os demais centros urbanos brasileiros, como citado, o crescimento populacional e da frota veicular não tem sido acompanhado por políticas eficientes de controle das emissões e da avaliação da qualidade do ar¹⁰.

1.2.1 ABORDAGENS PARA DIMINUIÇÃO DA POLUIÇÃO QUÍMICA

Levando em conta o procedimento geral que está sendo implementado nos países em desenvolvimento para reduzir no futuro a poluição química, temos que considerar dois tipos de abordagens. A primeira consiste em tentar evitar a produção do poluente, onde se reduz ou elimina a produção de poluentes químicos. Como exemplo: a obtenção de polímeros biodegradáveis produzidos por bactérias alimentadas por sacarose¹¹ conhecida como química verde, ou química ecológica. A segunda é a limpeza da poluição ou controle de saída da poluição que implica em limpeza ou diluição de poluentes, como exemplo a colocação de catalisadores nas descargas dos veículos automotivos. Nesta segunda abordagem os cientistas ambientais vêem três problemas a serem considerados. a) trata-se de uma solução temporária.

Como por exemplo, a colocação de catalisadores nas descargas dos automotivos, para reduzir a poluição. Neste caso, o aumento do número de carros, e o aumento do deslocamento destes carros reduz a eficácia deste tratamento. b) quando o lixo é coletado e queimado deixando uma cinza tóxica, esta cinza vai ocupar algum lugar no ambiente e torná-lo poluído. O que acontece é uma transferência de poluentes de um lugar para outro. c) quando os produtos se dispersam no meio ambiente se gasta muito dinheiro para diminuir suas concentrações a níveis aceitáveis¹².

1.2.2 IMPACTOS DE METAIS E PAH ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

A queima de combustíveis fósseis pelas usinas termoeletricas, descarga de veículos automotivos, funcionamento de siderurgicas, queima de matéria carbonácea em geral, ou mesmo trabalhos de construção civil, têm acarretado emissão de partículas com composição altamente variada. Esse material particulado pode causar sérios problemas ao meio ambiente e ao ser humano por permanecerem um longo período na atmosfera e por apresentarem em sua superfície substâncias tóxicas como, por exemplo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) e metais. Estes componentes podem ser levados em pequenas partículas para regiões distantes das suas fontes de emissão e depositados sobre águas, prédios, monumentos, casas, solo e vegetação, logo estes poluentes estão presentes nos alimentos a serem consumidos pelo homem. Os metais: embora alguns sejam essenciais à vida do ser humano, como o ferro no heme, zinco, manganês e cobre que compõem enzimas, sua presença fora dos limites desejáveis gera problemas de saúde, como envelhecimento acelerado e prematuro^{13,14}. Quanto aos PAH muitos deles são cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos ao homem e outros seres vivos^{1,11}.

Neste contexto torna-se importante e oportuno o estudo do material particulado atmosférico (PMA) para prevenção, tomada de decisão ou atenuação da poluição química em grandes centros urbanos como Salvador-BA.

1.3 – OBJETIVOS

- Determinar as concentrações de 16 PAH (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) prioritários segundo a US-EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos).
- Determinar traços de metais no material particulado atmosférico.
- Determinar a velocidade de deposição seca do material particulado atmosférico.
- Caracterizar os sítios amostrados com relação aos PAH e metais.

1.4 – REFERÊNCIAS

1. Baird, C. **Química Ambiental**; 2ª edição; Ed. Bookman. Porto Alegre, p. 25-31, 2002.
2. Raber, L. S. EPA's Air Standards. **Chemical & Engineering**. V.14, p.10-18, 1997.
3. Miguel, A. H. Environmental Pollution Research in South América. *Environmental Science and Technology*. v.25, n.4, p.590-594, 1991.
4. Miguel, A. H.; Andrade, M. de F.; De Andrade J. B. Air Pollution In Large Urban Brazilian Centers. Proceedings of the: **World Congress on Air Pollution in Developing Countries**. Costa Rica, p.66-79, 1996.
5. Daisey, J. M.; Miguel, A. H.; De Andrade, J.B.; Pereira, P. A. de P. An Overview of the Rio de Janeiro Aerosol Characterization Study. **Journal of Air Pollution Control Association**. V.37, n.1, p. 15-23, 1987.
6. Tanner, R. L.; Miguel, A. H.; De Andrade, J. B.; Gaffney, J. S.; Streit, J. E. Atmospheric chemistry of aldehydes: enhanced peroxyacetyl nitrate formation from ethanol-fueled vehicular emissions. **Environmental Science and Technology**. v.22, n.9, p.1026-1034, 1988.
7. Andrade, M. V.; Pinheiro, H. L. C.; De Andrade, J. B. Ambient Levels of Formaldehyde and Acetaldehyde and Their Correlation with the Vehicular Fleet in Salvador, BA, Brazil. **Regional Conference on Global Change**. Salvador, p.151-152,1995.
8. De Andrade, J. B.; Macedo, M. A.; KORN, M. A.; Oliveira, E. ; Genneri, R. F. Comparison Study of Aerosol Emissions Sources in Two Receptor Sites in Salvador (Brazil) City. **Toxicological Environmental Chemistry**. v.54, n.1-4, p.23-28, 1996.
9. Murgel, P. A. Impacto Ambiental do PROCONVE. **Ambiente, CETESB**. v. 1, n.2, p.62-69, 1987.
10. Hilário, P. A. Poluição Causa Doenças e Mata. **Notícias FAPESP**. n.21, p.4-5, 1997.
11. Boletim FAPESP: Plástico Renovável, Agência FAPESP(Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de S. Paulo). Disponível em:[http://www.agência.fapesp.br/boletim_dentro.php.data\[id_materia_boletim\]=8178](http://www.agência.fapesp.br/boletim_dentro.php.data[id_materia_boletim]=8178). Acesso em: 20 de dezembro de 2007.
12. Miller Jr., Tyler G. **Ciência Ambiental**. 11ª edição, Editora Thomson, São Paulo, 2007.
13. Karson, Peter. **Bioquímica**. 499 p. 1ª. Ed. Brasileira. Editora Guanabara Koogan, S. Paulo, 1970.

14. Lehninger, Albert L. Princípios da Bioquímica. 1201p. Servier Editora de Livros Técnicos LTDA, S. Paulo, 2006.

CAPITULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 - Aerossol

O termo aerossol surgiu em 1920, como análogo a hidrossol, suspensão líquida estável de partículas sólidas. Muitos são os nomes dados às partículas atmosféricas, “fuligem” e “poeira” referem-se aos sólidos, enquanto “neblina” refere-se à alta concentração de gotas de água. Um aerossol é um conjunto de material particulado, sólido ou líquido, de composição ampla e variável existente no ar.

Os aerossóis consistem, principalmente, de material carbonáceo, óxidos metálicos, espécies iônicas dissolvidas e sólidos iônicos. Seus componentes predominantes são material carbonáceo, água, sulfato, nitrato, nitrogênio amoniacal e silicone. A composição das partículas de aerossóis varia com o tamanho. As partículas menores tendem a ser ácidas e comumente originadas a partir de gases, como a conversão de SO_2 em H_2SO_4 . Partículas maiores normalmente são geradas mecanicamente, como por exemplo, a moagem de pedra calcária ^{1,2}.

2.2 – O Material Particulado Atmosférico (PMA)

São partículas líquidas ou sólidas de pequena dimensão ($\leq 0,1\text{mm}$) que se encontram suspensas no ar. As partículas maiores incluem poeira de cimento, poeira de solo levantada pelo vento, poeira de fundições e carvão pulverizado. O material particulado líquido inclui gotas de chuva, névoa e neblina de ácido sulfúrico. O material particulado pode ser orgânico, inorgânico, vírus, bactérias, fungos e pólen.

Os efeitos do PMA são também variados. Em forma isolada ou em combinação com poluentes gasosos podem ser prejudiciais à saúde humana e às outras espécies vivas deste planeta. As partículas atmosféricas podem deteriorar materiais, reduzir a visibilidade e causar efeitos estéticos indesejáveis ^{1,2}.

2.3 - O Diâmetro aerodinâmico das partículas

As partículas do aerossol possuem tamanhos e formas variadas. Para definir o seu comportamento aerodinâmico admite-se que estas sejam esferas rígidas e indeformáveis. Assim, o tamanho das partículas é representado pelo diâmetro das esferas.

São muitas as definições adotadas para determinar o diâmetro das partículas. O diâmetro de Stokes e o diâmetro aerodinâmico são definidos considerando as propriedades aerodinâmicas das partículas. O diâmetro de Stokes é o diâmetro de uma esfera que tem a mesma densidade e velocidade terminal das partículas no fluido sob a ação da gravidade. Assim, partículas com forma e densidades diferentes podem ser representadas pela mesma esfera equivalente³.

2.4 - Classificação das partículas.

A classificação das partículas depende do objetivo do trabalho. O termo "partículas totais em suspensão" (TSP) implica a utilização de procedimentos gravimétricos para determinar a concentração de matéria particulada suspensa (PMS). A maior parte da literatura faz menção ao material particulado e utiliza os termos (PM_{10} para partículas com diâmetro \leq a $10\mu m$, e $PM_{2,5}$ para partículas com diâmetro \leq a $2,5\mu m$), é possível encontrar a classificação com os termos: partículas grosseiras, finas, ultrafinas, dentre outros. Com a evolução das metodologias para a análise de dados e o desenvolvimento de equipamentos mais sofisticados, assim como grande número de trabalhos na área de saúde, nos últimos anos, as atenções têm sido direcionadas, às partículas finas. Alguns países, como o Brasil, Japão e Filipinas, passaram a adotar a nomenclatura tipo PM_{10} . As partículas que são, em geral, inferiores a $10\mu m$ de diâmetro, são as mais relevantes em termos de efeitos à saúde humana, e são referidas como partículas inaláveis. Estas nomenclaturas PM_{10} e $PM_{2,5}$ que são usadas pela Environmental Protection Agency (EPA) e outras agências referem-se, respectivamente, às partículas com diâmetros aerodinâmicos $\leq 2,5\mu m$ e $\leq 10\mu m$ ⁴.

2.4.1- CLASSIFICAÇÃO DAS PARTÍCULAS COM RELAÇÃO À ORIGEM.

Depende do respectivo diâmetro aerodinâmico, o qual está relacionado com a origem. É classificada em grandes médias e pequenas, conforme tabela 1 a seguir:

Tabela 1 - Classificação das partículas de acordo com o tamanho em relação com a origem

CLASSE	DIÂMETRO	
	AERODINÂMICO (μm)	ORIGEM
Grandes	$2,0 \mu\text{m} \leq d < 2,5 \mu\text{m}$	Atividade vulcânica Spray marinho ou emissão por plantas
Médias	$0,08 \mu\text{m} \leq d < 2,0 \mu\text{m}$	Conversão por partícula e coagulação das partículas menores ou partículas Atken
Pequenas	$d < 0,08 \mu\text{m}$	Conversão gás-partículas

2.4.2 - CLASSIFICAÇÃO DAS PARTÍCULAS APENAS POR TAMANHO.

Para caracterizar o material particulado atmosférico (PMA) em estradas rodagem, pode-se classificar as partículas em nano ($0,010 < dp < 0,056 \mu\text{m}$), ultrafinas ($dp < 0,1 \mu\text{m}$), finas ($dp \leq 2,5 \mu\text{m}$) e grossas ($2,5 < dp < 10 \mu\text{m}$)⁶.

2.4.3- CLASSIFICAÇÃO EM FUNÇÃO DA CAPACIDADE DE SEREM ABSORVIDAS PELO HOMEM.

Em trabalhos relativos à saúde do ser humano, considerando que as partículas inaláveis são de diâmetro menor do que $10 \mu\text{m}$, e que parte delas fica retida no trato respiratório superior, e as menores que $2,5 \mu\text{m}$ podem ir até os alvéolos, de acordo com a figura 1 a seguir. Então é possível classificar as partículas em grossas ($2,5 < dp \leq 10 \mu\text{m}$) e finas têm ($dp \leq 2,5 \mu\text{m}$).

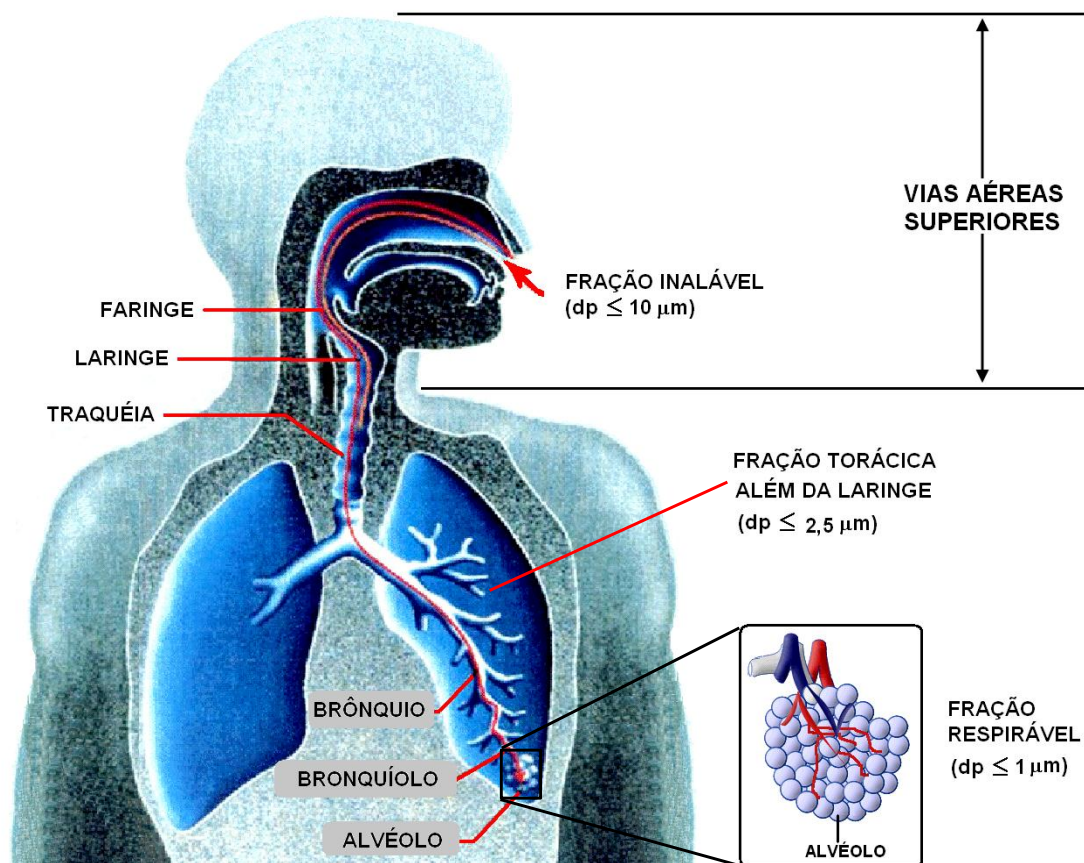


Figura 1. Representação das áreas de deposição de partículas no sistema respiratório

2. 5 - Fontes de emissão

As fontes de emissão de PMA têm origens variadas e possuem diversos critérios de classificação, porém neste trabalho serão considerados dois critérios.

2.5.1 – CRITÉRIOS DE CLASSIFICAÇÃO DAS FONTES DE EMISSÃO.

O primeiro critério de classificação considera a influência do ser humano na fonte de emissão. Assim, as fontes podem ser classificadas em:

a) Naturais ou Biogênicas - São oriundas dos ciclos naturais, sem interferência do homem. Exemplo: queimas espontâneas de florestas e emissões vulcânicas.

b) Antropogênicas ou Antrópicas - São aquelas oriundas da ação do homem. Exemplo: queima de fogos de artifício.

O segundo critério considera a mobilidade da fonte:

a) Fontes fixas ou estacionárias – para o material particulado atmosférico estas fontes são variadas e envolvem todos os processos que utilizam queima de carvão, madeira e/ou combustíveis fósseis ou provenientes de biomassa (exemplo: queimadas, fabricação de carvão vegetal, motores de geração de energia elétrica e de geração de calor, queima de incenso, queima de fogos, produção de alimentos, siderúrgicas, trabalhos de construção civil, pavimentação de estradas etc.).

Em se tratando de metais e PAH, temos um grande número de fontes e na tabela 2 encontra-se o inventário das emissões na Inglaterra: International Programme on Chemical Safety⁷. O Brasil, ainda não possui estas informações consolidadas.

b) Fontes móveis - Os motores automotivos que se locomovem sobre o solo, na atmosfera ou sobre massa líquida, geralmente usam derivados do petróleo como combustível, neste caso, estão incluídas as emissões veiculares que em cidades grandes não industrializadas têm contribuição significativa. O impacto relacionado com a presença do PMA no ar, na água e no solo têm causado preocupações, mudanças de comportamento e desconforto para a humanidade. A concentração de PMA em ambiente aberto nas cidades é da ordem de ppb(M) e pode ser 10 vezes mais concentrada nos grandes centros urbanos ou em cidades industrializadas.

Tabela 2 - Inventário das emissões de PMA na Inglaterra em 1993

Processo	Toneladas	% min #	% max \$
Queima de carvão residencial	110 – 280	20,29	29,41
Produção de alumínio	100*	26,74	7,24
Emissão veicular	50 – 470	13,37	34,04
Plantas de produção de coque	47 – 90	12,57	6,52
Queima doméstica de madeira	26 – 320	6,95	23,18
Queima de pneus usados	23*	6,15	1,67
Fogos naturais	8*	2,14	0,58
Unidades de sinterização	4,6*	1,23	0,33
Queima de palha de plantação de cereais	4 – 10	1,07	0,72
Produção de energia (por queima de óleo)	0,8	0,21	0,06
Produção de energia (por queima de carvão)	0,2 – 9	0,05	0,65
Queima de madeira por indústrias	0,2 – 65	0,05	4,71
Produção de betume	0,13*	0,03	0,01
Gases emitidos em resíduos domésticos	0,06 – 0,08	-	0,01
Incineração de resíduos sólidos domésticos	0,05 – 0,7	0,01	0,05
Fornos elétricos (produção de aço e ferro)	0,03- 4	0,01	0,29
Queima de carvão industrial e comercial	0,01 – 0,7	0,00	0,05
Incineração de resíduos químicos	0,005 – 0,07	0,00	0,01
Incineração de resíduos hospitalares	0,004 – 0,06	0,00	0,00
Incineração de lama de tratamento de esgoto	0,001 – 0,02	0,00	0,00
Crematórios	s.d.	s.d.	s.d
Indústria química	s.d.	s.d.	s.d
Produção de cimento, cerâmicas e tijolos	s.d.	s.d.	s.d
Produção de metais não ferrosos (*exclui alumínio)	s.d.	s.d.	s.d
Queima de resíduos de óleo	s.d.	s.d.	s.d
Regeneração de carvão ativo	s.d	s.d	s.d
Total	380-1400	380	1400

(*) – baseado em apenas uma estimativa

(#) – percentagem calculada a partir dos valores mínimos

(\$ – percentagem calculada a partir dos valores máximos

s.d. – sem dados disponíveis.

2.6 ALGUMAS PROPRIEDADES DOS PAH. Observa-se que com o aumento da massa molar cresce também P. F., P. E. e K_{OW} ; e diminuem a solubilidade em água, constante de Henry e pressão de vapor. A seguir são mostradas algumas propriedades dos PAH prioritários para estudos ambientais, segundo a US EPA, tabela 3.

Tabela 3 - Constantes físico-químicas de alguns PAH⁹.

PAH	Massa Molar (U.M.A.)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Pressão de Vapor (Torr)	Coefficiente de Partição (log K _{OW})	Solubilidade em água a 25°C (µg/L)	Constante de Henry a 25°C (KPa)
Naftaleno	128,17	81	217,9	10,4	3,4	3,17 x 10 ⁴	4,89 x 10 ⁻²
Acenaftileno	152,20	92-93		8,9 x 10 ⁻¹	4,07	3,83 x 10 ³	1,14 x 10 ⁻³
Acenafteno	154,21	95	279	2,9 x 10 ⁻¹	3,92	1,98 x 10 ³	1,48 x 10 ⁻²
Fluoreno	166,22	115-116	295	8,0 x 10 ⁻²	4,18	73	1,01 x 10 ⁻²
Fenantreno	178,23	100,5	340	1,6 x 10 ⁻²	4,6	1,29x10 ³	3,98 x 10 ⁻³
Antraceno	178,23	216,4	342	8,9 x 10 ⁻⁴	4,5	1,29x10 ³	7,03 x 10 ⁻²
Fluoranteno	202,26	108,8	375	1,2 x 10 ⁻³	5,22	260	1,5 x 10 ⁻⁴
Pireno	202,26	150,4	393	6,0 x 10 ⁻⁴	5,18	135	1,1 x 10 ⁻³
Benzo(a)antraceno	228,29	160,7	400	2,8 x 10 ⁻⁵	5,61	14	-
Criseno	228,29	253,8	448	8,4 x 10 ⁻⁵	5,91	2,0	-
Benzo(a)fluoranteno	252,32	168,3	481	6,7 x 10 ⁻⁵	6,12	1,2 (20°C)	5,1 x 10 ⁻⁵
Benzo(k)fluoranteno	252,32	215,7	480	1,3 x 10 ⁻⁷	6,84	0,76	4,4 x 10 ⁻⁵
Benzo(a)pireno	252,32	178,1	496	7,3 x 10 ⁻⁷	6,50	3,8	3,4 x 10 ⁻⁵ (20°C)
Perileno	252,32	277,5	503	-	5,3	0,4	-
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276,34	163,6	536	1,5 x 10 ⁻⁸ (20°C)	6,58	62	2,9 x 10 ⁻⁵ (20°C)
Dibenzo(ah)antraceno	278,35	266,6	524	1,3 x 10 ⁻⁸	6,50	0,5 (27°C)	7,0 x 10 ⁻⁶
Benzo(ghi)perileno	276,34	278,3	545	1,4 x 10 ⁻⁸	7,10	0,26	2,7 x 10 ⁻⁵ (20°C)
Coroneno	300,36	439	525	2,0 x 10 ⁻¹⁰	-	5,4	0,14

2.7 ALGUMAS PROPRIEDADES DOS METAIS.

Os metais estudados pertencem ao 4º. Período da Tabela Periódica. Apresentam orbitais (n-1)d incompletos que justifica possibilidade de variação do Número de Oxidação.

De acordo com a tabela 4 suas densidades e seus raios atômicos têm valores próximos, sugerindo que as velocidades de deposição seca de partículas de mesmo tamanho tenham praticamente os mesmos valores.

Os pontos de ebulição e fusão destes metais são bem maiores que os dos PAH, logo suas interações com os componentes atmosféricos são menos pronunciadas que com os PAH.

Tabela 4 : Algumas propriedades dos metais estudados.

Elemento	Massa	d(g.cm ⁻³)	Raio (pm)	Hf (Kj/mol)	Hv (Kj/mol)	Tf (°C)	Teb (°C)	Pv (Torr)*	E°red(V)
Mn	55	7,4	140	12,05	226	1246	2061	0,91	-1,18
Fé	56	7,9	140	13,8	349,6	1538	2861	0,05	-0,45
Cu	63,5	8,9	135	13,05	303,3	1084	2585	0,05	0,34
Zn	65	7,1	135	115,3	7,3	419	907	1,45	-0,76

2.8 - Processos de Remoção do Material Particulado Atmosférico.

Embora a literatura cite as reações químicas como processo de remoção, em realidade são transformações sofridas pelo material particulado que não necessariamente implicam em remoção.

De uma forma geral, as partículas menores e menos densas são levadas pelos ventos a quilômetros de distância, e as maiores e mais densas permanecem mais tempo próximas às fontes de emissão. São considerados dois processos: físicos e químicos.

2.8.1 - Processos Físicos de Remoção de PAH e Metais da Atmosfera.

As deposições seca e úmida são os principais processos físicos de remoção de PMA. Esses processos de remoção estão relacionados com as propriedades físicas e físico-químicas dos PAH, dos metais, e das condições ambientais.

Os PAH são encontrados como misturas complexas na fase vapor e fase particulada, a concentração de cada um dos componentes em cada fase é função de sua volatilidade e da sua afinidade pelas superfícies das partículas atmosféricas¹⁰. Uma parcela significativa dos PAH e metais atmosféricos está adsorvida sobre a superfície de aerossóis submicrométricos, resultando em uma grande área específica, que permite interações gás-partícula. Nestas interações ocorrem os fenômenos de adsorção, dessorção e sublimação que estão presentes nos processos físicos de remoção de metais e PAH^{11,12,13}, conforme a figura 2. Estes processos dependem além das propriedades

físicas, do tamanho das partículas, que, por sua vez, influenciam o transporte atmosférico¹⁴.

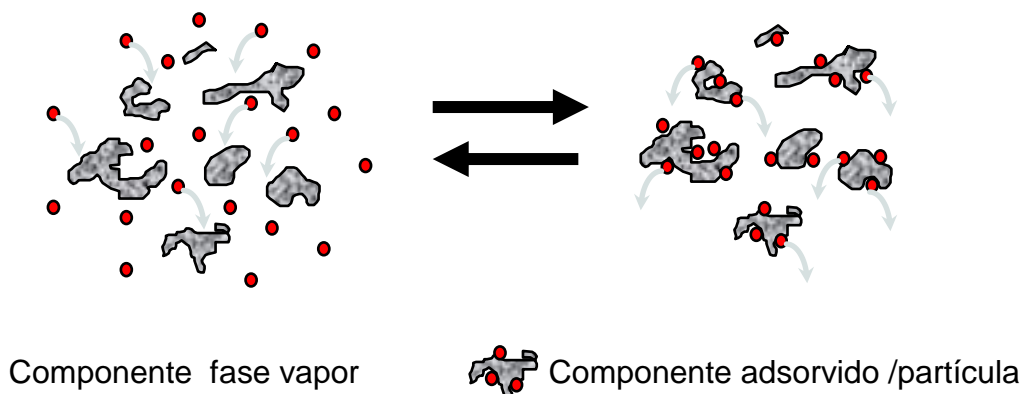


Figura 2 – Equilíbrio (vapor / material particulado).

A pressão do vapor dos PAH determina a sua distribuição entre ar-água-solo, bem como entre as fases gasosa / aerossol na atmosfera¹⁵. Por exemplo, o naftaleno, (que tem somente 2 anéis), a 25°C no ar ambiente se encontra na fase vapor, os de 3 e 4 anéis estão nas duas fases, enquanto que os de 5 ou mais anéis estão a maioria no material particulado, como na figura 3.

2.8.1.1 - Deposição Úmida

Os processos de deposição úmida estão diretamente relacionados com a frequência e intensidade das chuvas, que é a principal carreadora dos PAH e metais atmosféricos associados a fase vapor ou particulado para a vegetação, solo, rios, lagos e oceanos^{17,18}.

2.8.1.2 - Deposição Seca

A deposição seca envolve sedimentação e impactação, que dependem da forma e tamanho das partículas sobre os quais os PAH estão adsorvidos, da velocidade do vento e do tempo de permanência na atmosfera^{19,20}. As partículas menores são levadas a maior distância, pois o tempo de residência na atmosfera é maior²¹. Na fase particulada os PAH com menos de 4 anéis predominam em partículas com diâmetro aerodinâmico entre 0,5 a 1,0 μm , e os que têm mais de 5 anéis estão predominantes em partículas com diâmetro aerodinâmico entre 0,05 a 0,12 μm .

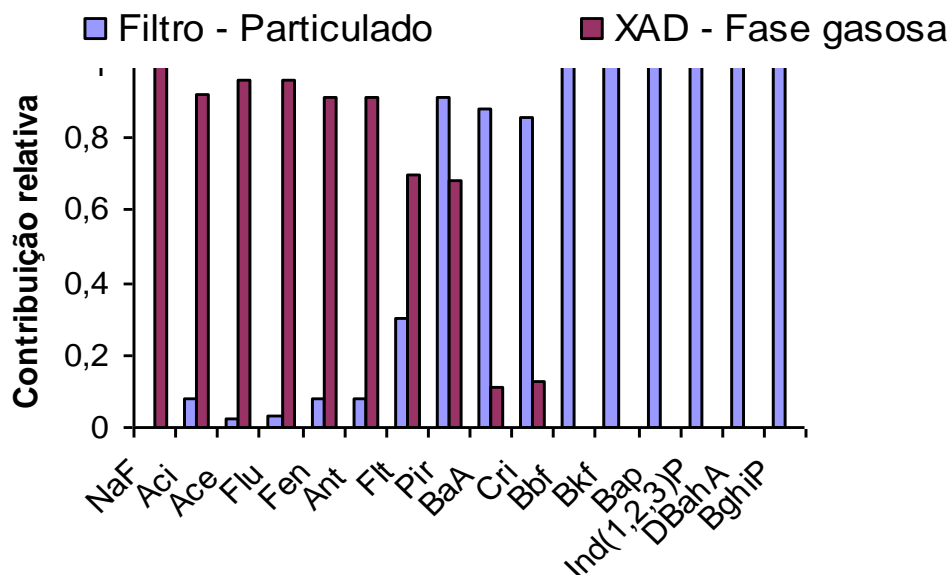
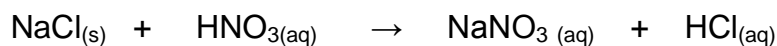


Figura 3 - Distribuição dos PAH na fase gasosa e material particulado

2.8.2 - PROCESSOS QUÍMICOS DE REMOÇÃO DO PMA DA ATMOSFERA..

A composição do PMA é ampla e variada, os processos químicos de remoção deste material é um assunto adverso, pois a atmosfera é um grande reator com vários reagentes como NO_x , SO_x , NH_3 , O_3 , O_2 , H_2O , calor e energia radiante, que podem, a depender das condições do ambiente, interagir com o PMA. Por exemplo o cloreto de sódio presente no aerossol marinho pode reagir com ácido nítrico de acordo com a reação :



Entretanto o sal mais corrosivo do aerossol atmosférico é o NH_4HSO_4 formado da reação entre NH_3 e H_2SO_4 ²³.

2.8.2.1 PROCESSOS QUÍMICOS DE REMOÇÃO DE METAIS.

Os metais podem estar presentes no PMA sob forma de metal ou óxidos e podem ser removidos ao reagirem com os ácidos formados pela reação entre NO_x ou SO_x e água²³.

2.8.2.2. PROCESSOS QUÍMICOS DE REMOÇÃO DE PAH.

As reações potencialmente mais importantes para a remoção de PAH da atmosfera são a fotólise, a reação com os radicais •OH, e •NO₃ ; com N₂O₅ e O₃.

Em resumo, os PAH e metais são removidos da atmosfera por processos físicos e químicos que dependem da intensidade da radiação solar, clima (temperatura e ventos, estação do ano), das propriedades físicas (tamanho das partículas, massas molares, densidade, tipos de superfície, processos físicos de remoção, absorção, sublimação) e reações químicas. A temperatura é uma variável que está relacionada direta ou indiretamente com todas as propriedades e fenômenos citados inclusive com o coeficiente de partição das fases ar-água-solo, ou mesmo da distribuição: (fase vapor/material particulado).

2.9 - AMOSTRAGEM

A finalidade de uma análise é a determinação qualitativa e/ou quantitativa de uma amostra. Para que os resultados analíticos sejam válidos ou tenham significado é fundamental que se adotem processos adequados de amostragem. A amostragem é o processo de retirada de uma pequena porção de um material que seja representativa do todo.

Os PAH e outras espécies semi-voláteis com pressão de vapor entre 10⁻⁴ e 10⁻¹¹atm a temperatura ambiente, existem no ar, como vapor ou adsorvidos em material particulado²⁴. Na amostragem do material particulado, duas grandes classes de amostradores se destacam: os amostradores de grandes volumes, HI-VOL (do Inglês: *high volume*) e os amostradores de pequenos volumes LOW-VOL (do Inglês: *low volume*). Aqui são adotadas as abreviaturas do sistema internacional.

2.9.1 - HI-VOL

Aqui o ar é succionado a vazões da ordem de $1,2$ a $1,7\text{m}^3 \text{min}^{-1}$ e retém o particulado no filtro, conforme a Figura 4.

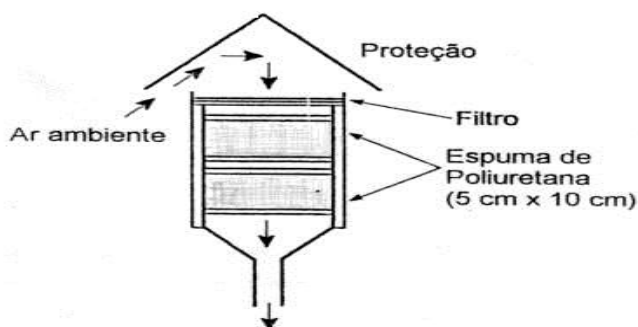


Figura 4 – HI-VOL (cortado por um plano vertical).

Neste sistema usam-se filtros de material inerte (Fibra de vidro, Quartzo, Teflon R, Poliéster e etc.) para a coleta do material particulado e sólido poroso (Tenax R, Espuma de poliuretano (PUF), Porapak R, peneira molecular, Florisil R, resina, XAD-2 etc.) para a coleta da fase vapor. O sistema HI-VOL apresenta alguns inconvenientes, como por exemplo, a formação de espécies oxigenadas pela reação de PAH com O_3 ²⁵ e de formação de Nitro-PAH em atmosferas urbanas, pela reação entre PAH e (NO_x ou HNO_3), embora se afirme que a formação destes artefatos é bastante diminuída quando se usam filtros de fibra de vidro²³.

Os compostos menos voláteis (de maior massa molar), são observados predominantemente na fase particulada e os mais voláteis (de menor massa molar), na fase vapor. Compostos de volatilidade intermediária como fenantreno e fluoranteno são observados em ambas as fases. Compostos menos voláteis que o pireno raramente são encontrados na fase vapor em amostras de ar coletadas com o sistema HI-VOL. Considerando a distribuição dos PAH nas fases vapor e particulado, amostradores (modificados) de pequenos volumes e os *denuders* podem ser utilizados na obtenção de medidas mais precisas do coeficiente de distribuição vapor-partícula.

O denuder é outra forma de coletar grandes volumes. Consiste em usar tubos de vidro de forma cilíndrica com a parede interna recoberta por um sólido adsorvente ou em um líquido de alto ponto de ebulição. Iniciado o processo de amostragem o particulado passa pelo Denuder e é retido pelo

filtro, ao passo que a fase vapor, com maior coeficiente de difusão, fica retida nas paredes do denuder, como visto na Figura 5 a seguir:

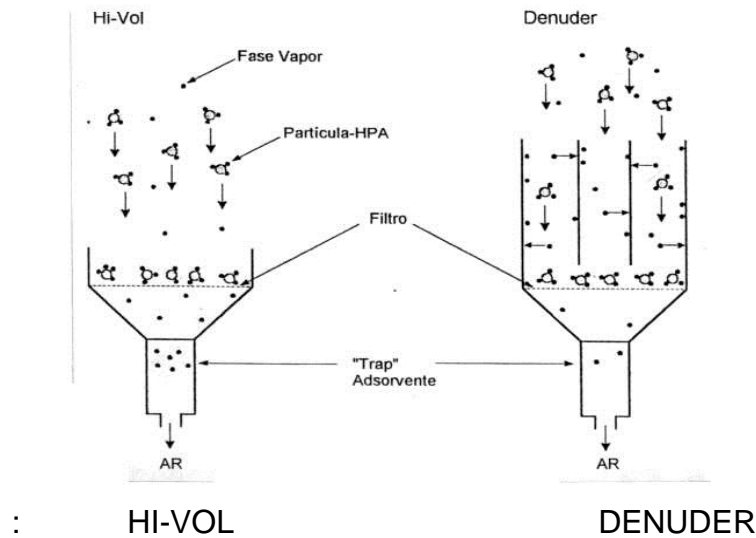


Figura 5. HI-VOL e Denuder, corte por um plano vertical.

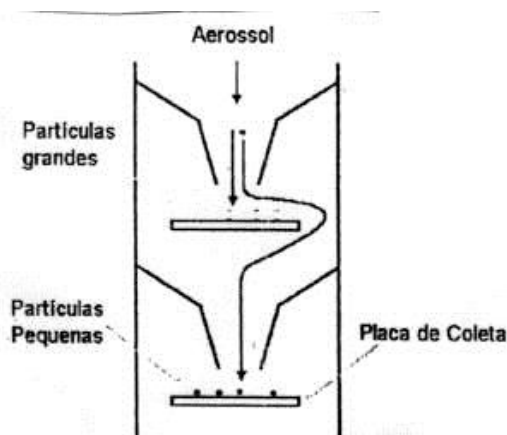
2.9.2 - LOW-VOL

Iniciando a amostragem, o ar é succionado a vazões da ordem de $10 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. Neste caso, existem três tipos principais: o impactador de cascata, amostrador de Anderson e o MOUDI, (Micro-orifice Uniforme Deposite impactor).

a) impactador de Cascata:

Em estudos relativos à saúde, comportamento e transporte do aerossol é necessário que o material particulado seja coletado em frações por tamanho. A técnica mais usada com esta finalidade é a remoção de partículas do fluxo de ar por impactação sobre um disco. O fluxo de ar passa através de uma fenda ou um orifício estreito existente sobre uma superfície oposta (Figura 6). Partículas contidas no fluxo de ar estão sujeitas a forças opostas, a viscosidade do gás carreador e a coesão inercial para se moverem no fluxo. Se a velocidade do ar e a distância orifício-disco são adequadamente ajustadas, as partículas acima de um determinado diâmetro, com suficiente inércia, impactam sobre o disco, enquanto que as menores permanecem no fluxo. Se um arranjo com vários discos, com diâmetros de orifício-disco crescente é disposto em série, uma seqüência de partículas de faixa de tamanhos sucessivamente menores, vai deixando o fluxo de ar e

permanecendo sobre um dos discos, sendo coletadas até dimensão submicrométrica. Tais dispositivos são denominados de impactadores de cascata. Apesar das vantagens, estes apresentam alguns fatores de incerteza: (1) o fenômeno de “bounce off” ou repique (partículas podem não aderir a superfície do respectivo disco de impactação e seguir no fluxo de ar), sendo coletadas junto com uma fração de tamanho menor; (2) as partículas são coletadas sobre um disco impactador, dentro de uma pequena área abaixo da fenda do orifício, resultando numa acumulação de alta densidade de depósitos, possibilitando o fenômeno de “blown off”, que é o deslocamento de partículas da superfície do depósito, às quais são recoletadas no estágio seguinte; (3) a possibilidade de interação partícula-partícula dentro do depósito é grande, o que forma artefatos; (4) pode ocorrer deposição de partículas sobre as paredes do impactador, entre os diferentes estágios; (5) a queda de pressão atrás do orifício pode causar em um certo estágio, perdas por volatilização ou decomposição de substâncias, e apresenta a desvantagem de usar um tempo maior de amostragem, conforme figura 6.



IMPACTADOR EM CASCATA

Figura 6 - Corte vertical de um estágio de impactador de cascata.

Pode se usar amostradores com número variável de estágios. Por exemplo, impactadores de cascatas de oito estágios têm sido usados na separação de aerossóis atmosféricos para quantificar BaP e obter uma distribuição por tamanho da partícula²⁹.

b) Amostrador de Andersen:

É um tipo especial de amostrador em cascata, veja na Figura 7.

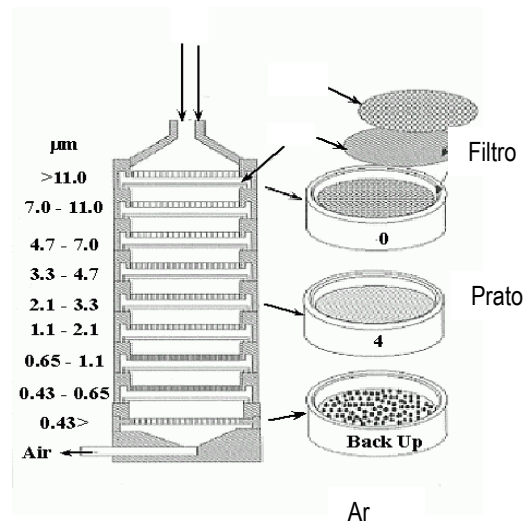


Figura 7 - Corte por um plano vertical de um amostrador Andersen AN200.

Neste exemplo o instrumento consiste em oito estágios de pratos de ligas de alumínio que permite coletar partículas de oito faixas de tamanhos diferentes, obtidos por impactação como mostrados na figura anterior. O ar é succionado com velocidade de $28,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

c) MOUDI. Consiste em vários compactadores conectados em série, para se obter diâmetros de partícula bem variados (Figura 8).

O tamanho da partícula coletada em cada estágio depende da velocidade do ar, da distância do estágio ao “bico” de entrada de ar. A diferença é que a velocidade de fluxo é bem maior que os outros impactadores de cascata, e pode amostrar partículas de diâmetros 1000nm a 56nm , com oito diferentes cortes de tamanhos situados neste intervalo. O erro chamado “bronze of” de partículas de estágios vizinhos estarem em um mesmo prato, é minimizado porque os pratos impactadores são cobertos por um óleo ou uma substância fixadora que retém as partículas.

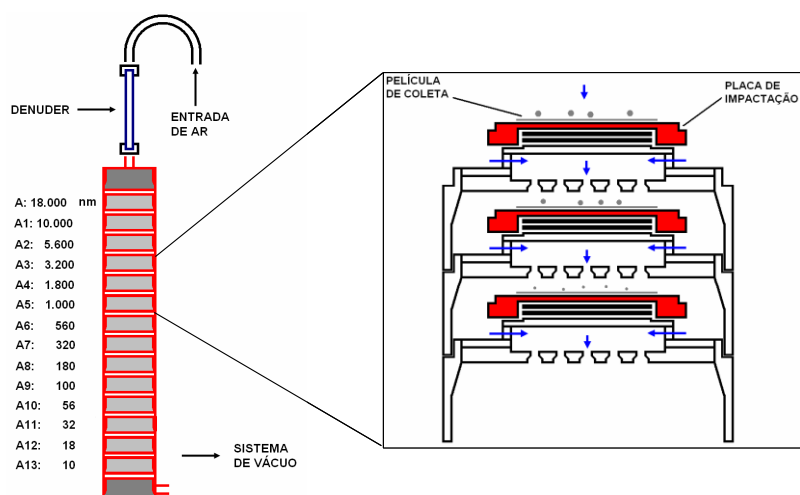


Figura 8 - Desenho esquemático do amostrador tipo NanoMoudi™.

Uma alternativa do MOUDI é manter “bico” de entrada de ar e os pratos em movimento, para diminuir o efeito deste fenômeno. Estes sistemas que usam separar amostras por tamanhos de partículas são largamente usados em trabalhos relacionados com a área de saúde, porque o tamanho das partículas está relacionado com o poder de penetração no organismo humano.

2.10 - Impactos de PMA no ambiente.

No século XX, houve um aumento significativo dos meios de produção, que apresenta, entre outras características, um acentuado comprometimento com o desequilíbrio do planeta. O uso cada vez maior de fontes móveis de poluição tem resultado no aumento da demanda de combustíveis fósseis. A crescente industrialização dos países desenvolvidos e em desenvolvimento, com a implantação de pólos industriais, associados ao aumento das populações e a exagerada concentração urbana, também contribuem para o agravamento, cada vez maior, da qualidade do ar. Os efeitos se manifestam no planeta em escala global, com a diminuição da camada de ozônio e a intensificação do efeito estufa, como também impactos em níveis locais e/ou regionais. Tais efeitos provocam modificações no comportamento dos habitantes do planeta, na vegetação e na fauna^{1,2,30}.

2.10.1 - IMPACTOS DE PAH E METAIS NA SAÚDE HUMANA.

Embora estas duas classes de componentes estejam presentes em uma amostra de poluente, os efeitos simultâneos destes componentes no organismo humano, ainda não estão bem estabelecidos, assim, estuda-se separadamente.

a- IMPACTOS DE PAH.

Os impactos vão de desconforto até a morte. Alguns destes efeitos incluem irritação dos olhos e das vias respiratórias; redução da capacidade pulmonar; aumento da susceptibilidade a infecções virais e doenças cardiovasculares; redução da performance física; dores de cabeça; alterações motoras e enzimáticas; agravamento de doenças crônicas do aparelho respiratório tais como asma bronquite, enfisema e pneumoconioses; danos ao sistema nervoso central; alterações genéticas; nascimento de crianças com órgãos debilitados, e com câncer. O ser humano absorve material particulado por via dérmica, por ingestão em alimentos contaminados, ou por inalação, sendo esta última a mais danosa.

b- IMPACTOS DOS METAIS.

Comentam-se neste texto, os impactos dos metais: cobre, manganês, ferro e zinco, sem dissociar o material particulado que o ser humano pode absorver simultaneamente, por via dérmica, inalação e ingestão.

Cobre (Cu) - Quando em elevadas concentrações causa intoxicação. A intoxicação por cobre pode ocorrer devido à contaminação de cobre na água, absorção através da pele e níveis insuficientes de elementos que competem com o cobre nos locais de absorção intestinal como o zinco e o molibdênio. Na deficiência de zinco, geralmente a concentração de cobre encontra-se elevada. Isso pode ocorrer devido ao uso de contraceptivos orais ou ao uso de Dispositivo Intra Uterino (DIU) com fio de cobre.

Como o cobre deposita-se preferencialmente no cérebro e no fígado os sintomas encontrados são inicialmente decorrentes do comprometimento destes dois órgãos. Sintomas do excesso de cobre ligados às alterações cerebrais incluem: distúrbios emocionais, depressão, nervosismo e

irritabilidade, sintomas semelhantes aos do mal de Parkinson e alterações semelhantes à esquizofrenia e a outros distúrbios psiquiátricos. Outras alterações ligadas ao excesso de cobre: fadiga, dores musculares e nas juntas, anemia hemolítica, queda de vitamina A, necrose hepática, icterícia e lesão renal. Além disso, o aumento de cobre está associado ao aumento da concentração de radicais livres de oxigênio, espécies químicas tóxicas, que ao longo dos anos provocam lesões dos componentes celulares³¹.

Manganês (Mn) - As causas mais comuns de intoxicação por Mn são devidas à inalação em indústrias e minas, assim como ingestão de água contaminada por períodos muito prolongados. A intoxicação por Mn é responsável por anorexia, fraqueza, apatia, insônia e outras perturbações do sono, excitabilidade mental, comportamento alterado, dores musculares, quadro neurológico (tremores simulando o mal de Parkinson) e a "loucura mangânica", caracterizada por comportamento violento associado a períodos de mania e depressão³².

Ferro (Fe) - Muito importante no corpo humano, basta lembrar que compõe o heme, mas o excesso de ferro no organismo é tóxico e provoca vômito, diarreia, lesão intestinal, artrite, artrose, complicações corporais, aumenta a incidência e a gravidade das doenças degenerativas da idade, como infarto do miocárdio e câncer. De um ponto de vista prático, quando se pensa em prevenção, sabe-se que: quando se diminui a quantidade de ferro no organismo aos seus níveis normais, consegue-se reduzir a probabilidade de ocorrência de infarto do miocárdio e do câncer. E que grande parte dos problemas provocados pelo excesso de ferro são explicados pelo aumento da geração dos radicais livres de oxigênio. Cresce na literatura o número de trabalhos que indicam que elementos com número de oxidação variável, como os metais de transição, geram radicais livres e podem provocar o aparecimento das doenças degenerativas da idade^{31,33}.

Zinco (Zn) - É componente de inúmeras enzimas como álcool desidrogenase superóxido dismutase, anidrase carbônica, fosfatase alcalina, e enzimas do sistema nervoso central. O zinco é essencial para o crescimento do ser humano, mas em concentração superior a 5mg L^{-1} na água confere um sabor característico. Os efeitos tóxicos do zinco sobre

peixes e algas são muito conhecidos. A deficiência do zinco nos animais pode conduzir ao atraso no crescimento. Os padrões para água de abastecimento público indicam $5,0 \text{ mg m}^{-3}$ como o valor máximo permissível^{34,35}.

2.10.2 – Impactos de PMA na vegetação

O PMA pode causar necrose do tecido das folhas, caule e frutos; a redução e/ou supressão da taxa de crescimento e o aumento à susceptibilidade a doenças, peste, até interrupção total do processo reprodutivo da planta. Os danos podem ocorrer de forma aguda ou crônica e são ocasionados pela deposição de partículas nas folhas, redução da penetração da luz, diminuindo a fotossíntese, pela penetração de poluentes pelas raízes após ter sido removido da atmosfera, ou mesmo pela penetração dos poluentes através dos estômatos. Muitos destes efeitos são causados pelos PAH e pelos metais³⁶.

2.10.3 - Impactos de PMA na fauna

O PMA causa o enfraquecimento do sistema respiratório, danos aos olhos, dentes e ossos aumento da susceptibilidade a doenças, pestes e redução da capacidade de reprodução. Os PAH produzem impactos similares aqueles sentidos pelo ser humano³³.

2.10.4 - Impacto de PMA em outros materiais

O primeiro efeito visível é a deposição do PMA nos monumentos e prédios, os efeitos são descolorimento, erosão, corrosão, e decomposição de materiais. Estes processos de degradação de materiais podem ter sua velocidade aumentada pelo grau de umidade e pela presença de chuva ácida. Os efeitos dos PAH e traços de metais não são muito diferentes^{33,37}.

2.11 - REFERÊNCIAS

1. Colin, B. **Química Ambiental**, Tradução: Recio, M. A. L.; Carrera, L. C. M.- 2ª.edição – 622p. Porto Alegre, 2002.
2. Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Cardoso, A. A. Introdução a Química Ambiental. **Bookman Companhia Editora**. 149p. Porto Alegre, 2004
3. Friedlander, S. K.; PUI, D. Y. H. Emerging Issues in Nanoparticle Aerosol Science and Technology (**NAST**), Los Angeles, 2003.
4. Salgado, P. E. T. Informações Gerais e Etoxicológicas de Material Particulado, **Cadernos de Referência Ambiental**, Salvador, 2003.
5. Miguel, A. H.; Friedlander, S. K. Distribution of benzo[a]pyrene and coronene with respect to particule-size in Pasadena aerosols in the sub-micron range. **Atmospheric Environment**. V.12, p. 2407-2413, 1978.
6. Lin, C-C; Chen, S-J; Huang, K-L. Characteristics of Metals in Nano/ Ultrafine/ Fine/ Coarse Particles Collected Beside a Heavily Trafficked Road. **Environmental Science e Technology**. V. 39, n. 21,p. 8113-8122, 2005.
7. International Programme on Chemical Safety (**IPCS**) Selected Non – heterocyclic PAHs. Environmental Criteria 202. Geneva, 1998.
8. International Programme on Chemical Safety(I.P.C.S.) Environmental Criteria 202.Selected Non-heterocyclic PAHs, World Health Organization, Genova.1998.
9. Li,N.,Venkatesan M.I.,Kaplan R.,Gujuluva C.,Alam J.,Nel A.Introduction of hemeoxygenase-1 expression in macrophages by diesel exhaust particle chemicals and quinones via antioxidant-responsive element, **Journal of Immunology**.165, p.3393-3401,2000.
10. Finlaylson-Pitts, B.J.; Pitts JR, J.N. **Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques**. New York: Wiley. 1986.
11. National Academy of Sciences; Polycyclic Aromatic Hidrocarbons: Evaluation of Sources and Effects. **Report by the Comittee on Pyrene and Selected Analogues Board on Toxicology and Environmental Health Hazards Commission on Life Sciences National Research Council**. Washington: NAS. 1983.
12. Lopes, W.A.; de Andrade, J.B.; Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na atmosfera. **Química Nova**. v.19, n.5, p.497-516, 1996.
13. Bidleman, T.F.; Atmospheric processes – wet and dry deposition organic-compounds are controlled by their vapor particle partitioning. **Environmental Science Technology**. v.22, n.4, p.361-367, 1988.

14. Sonnefeld, W.J.; Zoller, W.H.; May, W.E. Dynamic Coupled-Column Liquid-Chromatographic Determination of Ambient-Temperature, Vapor-Pressures of Polynuclear Aromatic-Hydrocarbons. **Analytical Chemistry**. v.55, n.2, p.275-280, 1983.
15. Barbosa, J. M. dos S. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Emitidos na Combustão da Madeira Durante a Produção de Carvão**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. p. 60-61, 2003.
16. Hites, R.A. **Sources and fates of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons**. In: Macias, E.S.; Hopke, P.K.; (Ed.). Atmospheric Aerosol Source / Air Quality Relation-Ships, 180th ACS National Meeting, Las Vegas, Nevada, August 27-29, 1980, ACS Symposium Series 167, American Chemical Society, Washington, D.C. 1981.
17. Duckhut, R.M.; Kurt, G.E. Atmospheric washout of polycyclic aromatic-hydrocarbons in the southern chesapeake bay-region. **Environmental Science Technology**. v.29, n.6, p.1518-1525, 1995.
18. Mackay, D.; Shiu, W.Y. Aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. **Journal Chemical & Engineering Data**. v.22, p.399-402, 1977.
19. Miguel, A.H.; de Andrade, J.B. **International Journal Environmental Science Technology**. v.35, p.35, 1989.
20. Lowe, J.P.; Silverman, B.D. Simple molecular orbital explanation for "bay-region" carcinogenic reactivity **Journal American Chemical Society**. v.103, p.2852, 1981.
21. Venkataraman, C.; Lyons, J.M.; Friedlander, S. K. Sire distributions of polycyclic aromatic-hydrocarbons and elemental carbon. 1. sampling, measurement methods, and source characterization. **Environmental Science and Technology**., v. 28, n.4, p.555-562, 1994.
22. Miller Jr., Tyler G. **Ciência Ambiental**. 11^a. Edição, S. Paulo. Editora Thompson, 2007
23. Polycyclic Aromatic hydrocarbons; Evaluation of sources and Effect; **National Academy of Science**. Washington, 1983.
24. Alebic-Juretic, A.; Cvitas, T.; KLASINC, L. Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier. **Environmental Science & Technology**. v.24, n.1, p.62, 1990.
25. Pitts Jr, J.N. *et al.* Factors influencing the reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on filters and ambient POM with ozone. **Chemosphere**. v.15, n.6, p.675-685, 1986.

26. Arey, J. *et al.* Formation of nitroarenes during ambient high-volume sampling. **Environmental Science & Technology**. v.22, n.4, p.457-462, 1988.
27. Miguel, A.H. Atmospheric Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Aged Urban Aerosols. In: Cooke, M.; Dennis A.J.(Ed.). **Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Formation, Metabolism and Measurement**. Columbus: Beattlle Press. p.897-904, 1983.
28. Miguel, A.H. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.** v.12, 17, 1984.in LOPES, W. A. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao material particulado atmosférico. 2007. 132 f. Tese (Doutorado em Química). **Instituto de Química da UFBA**, Bahia, Salvador.
29. Wilks, D. J.; Hay, A. S.; Smoking and femaly fecundity: the effect and importance of study design. **European Jornal Obsetrics & Ginecology Reproductive Biology**. V. 112, n2, p.127-135.2004.
30. Modern Nutrition in health and disease. 18^o Edition. 1994. Maurice E Shils, James ^a Olson and Moshe Shike. **Present Knowlede in Nutrition**. 6^o Edition. 1990. Myrtle L. Brown.
31. Modern Nutrition in health and disease. 18^o Edition. 1994. Maurice E Shils, James ^a Olson and Moshe Shike. Present Knowlede in Nutrition. 6^o Edition. 1990. Myrtle L. Brown. **Environment Reserch**, 64 (2):151-80, 1994.
32. Felipe, J. Jr.; Os metais como causadores de doenças; **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Biomolecular e Radicais Livres**; 1 (2) 15, 1995.
33. Mafra, D. Cozzolino, S. M. F. Importância do zinco na nutrição humana **Revista de Nutrição** v.17 n.1; p. 79-87. 2004.
34. **Perigo das vitaminas e minerais e minerais em excesso**.<[http:esclerose um.wordpress.com/2006/06/10/perigos-das-vitaminas-e-minerais-e...](http://esclerose.um.wordpress.com/2006/06/10/perigos-das-vitaminas-e-minerais-e...)> acessado em 06 de março de 2008.
35. Botkin, D. B. : Keller, E. A. **Environmental science**: eart as a living planet. New YORK, **Jonh Wiley**,1995
36. Assunção, J. V. Poluição atmosférica. In Castellano, E. G. **Editora Desenvolvimento Sustentado**: problemas e estratégias. São Paulo, Academia de Ciências do Estado de S. Paulo p, 231-308. 1998.

CAPÍTULO 3 – CONCENTRAÇÕES DE METAIS E FLUXOS DE DEPOSIÇÃO SECA ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO EM SALVADOR

3.1- INTRODUÇÃO

O sistema respiratório é a rota principal da entrada para o material particulado (PM) transportado por via aérea, sendo o efeito no organismo humano dependente do tamanho, da composição química das partículas, tempo de exposição e susceptibilidade individual. Os metais traço particulados transportados por via aérea são considerados como representando um risco à saúde já que podem ser absorvidos em tecidos de pulmão humano durante a respiração.^{1,2,3} Uma fração particular do material particulado que é conhecido por exercer efeitos tóxicos são metais, tais como Fe, Zn, e Cu, que podem liberar radicais livres no fluido do pulmão via reação de Fenton, e se supõe causar inflamação celular.⁴ Os metais pesados estão presentes na atmosfera em níveis crescentes em consequência das emissões antrópicas e naturais⁵. Frequentemente, as emissões antrópicas fazem com que os níveis de metal em partículas suspensas estejam bem acima dos níveis naturais.^{1,2,3} A queima de combustível fóssil e madeira, assim como a incineração de dejetos e processos industriais são as fontes antrópicas principais de metais à atmosfera. Em áreas urbanas, a emissão veicular e ressuspensão de poeira associada ao tráfego tornam-se as fontes antrópicas mais importantes.^{4,6,7,8,9} Acredita-se que a queima de combustíveis fósseis seja responsável pelos conteúdos de Be, Co, Hg, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, V, Cr, Cu, Mn e Zn, do PM₁₀ associado às partículas atmosféricas,^{10,11} enquanto ações de envelhecimento e desgaste do veículo liberam alguns metais pesados tais como Zn dos pneus, Cu do freio, Mn das peças móveis de metal e dos aditivos da gasolina^{6,11} e Pt, Pd e Rh dos conversores catalíticos dos automóveis¹². Além disso, há também indicações que a combustão do diesel em veículos pesados é forte emissor de Ba e Sb, mas não de Cu, e emite mais que veículos leves⁷. Por outro lado, os processos metalúrgicos produzem emissões maiores de As, Cd, Cu, Mn e Zn^{10,11}.

As emissões naturais resultam de uma variedade de processos que atuam em minerais da crosta terrestre, incluindo o vulcanismo, erosão e ventos de superfície, assim como incêndios florestais e as emissões oceânicas^{10,13}. Embora seja difícil fazer estimativas para fontes naturais, em uma escala global, poeiras de superfície ressuspensas dão uma grande

contribuição para a emissão natural total de metais-traço à atmosfera, respondendo por 50% de Cr, Mn e V , e 20% Cu, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn enquanto a atividade vulcânica gera provavelmente até 20% de Cd, Hg, Cr, As, Cu, Ni, Pb e Sb atmosféricos. Os aerossóis de sal do mar gerados pela ação de spray e de onda podem contribuir com cerca de 10% de emissões totais do metal traço, enquanto os elementos contidos em aerossóis biológicos são importantes em regiões florestais. Cu, Pb e Zn estão contidos nas emissões de combustão da biomassa^{10,13,11}.

Em trabalhos anteriores¹⁴, foram estudadas as concentrações de metal em Salvador, Bahia, em dois locais: uma área residencial e uma vizinhança residencial-comercial-industrial. Os metais determinados associados às partículas suspensas totais incluem Al, Ca, Cr, Cd, Fe, Mg, Mn, V, Zn e Na. O resultado da análise de fator sugeriu que as maiores fontes primárias em Salvador fossem: solo ressuspensão, aerossol marinho, emissão veicular, metalurgia e construção civil. Notou-se que a contribuição de fontes naturais (solo e aerossol marinho) respondeu por aproximadamente 50% da deposição total.

O objetivo deste estudo foi determinar as concentrações e os perfis atmosféricos de elementos tais como Fe, Mn, Cu, e Zn, presentes em cada local, a saber: (i) uma estação de ônibus, impactada fortemente por veículos diesel pesados, e que já foi caracterizada por n-alcanos de alta massa molar e PAH^{15,16}; (ii) um porto, impactado por um movimento intenso de mercadorias, incluindo minérios concentrados de metais, e centros industriais próximos e; (iii) uma ilha, local não influenciado por veículos, com atividades como artesanato e pesca, embora esteja perto do porto.

3.2 - EXPERIMENTAL

3.2.1 – SÍTIOS E METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM.

Sítio1. Estação de ônibus da Lapa está situada no centro da cidade do Salvador (8°30'00"S e 37°30'00"W), em uma região caracterizada por atividades pesadas do comércio e de serviço, com diversas lojas, prédios de escritórios pequenos e uma grande avenida em sua vizinhança. A estação é composta de três pisos: o primeiro situado a nível subterrâneo, o segundo ao

nível do solo, com a área total aproximadamente de 13.920m². Cada piso tendo cinco plataformas para chegadas e partidas de ônibus pesados a diesel. Além dos movimentos de chegada e da partida, os veículos que estão esperando a partida permanecem com seus motores ligados. Finalmente, o terceiro piso é ocupado por lojas pequenas, por bares e pelos serviços da administração. A estação faz a afliência para diversas linhas de ônibus que vêm de outros bairros.

As amostras (n= 35) do material particulado PM₁₀ (dp₁₀ ≤ μm) foram coletadas entre 16 e 28 de julho de 2005 em filtros de quartzo (22,8 x 177cm, Energetica, RJ, Brasil), utilizando um amostrador PM₁₀ HI-VOL (Energetica, RJ, Brasil e Thermo Andersen, EUA) no nível do solo no piso subterrâneo da estação de ônibus, em uma taxa de vazão média de 1,14m³ min⁻¹.

Os períodos de amostragem ao longo dos dias úteis foram 4-6 h durante a manhã/tarde e 8-10 h durante a noite.

Sítio 2. Porto de Aratu está situado no município de Candeias (12°47'00"S e 13° 30'00"W), na Baía de Todos os Santos, 50 quilômetros de Salvador (Figura 8). Sua temperatura média é 26 °C e os ventos predominantes são NE (3-37%), E (3-52%) e SE (3-50%). Atualmente, o porto de Aratu é responsável por até 60% das operações totais nos portos de Salvador, dando sustentação ao Centro Industrial de Aratu (CIA) e ao Complexo Petroquímico de Camaçari. Possui quatro terminais: um para gás, um para líquido e dois para grãos sólidos. Os grãos sólidos recebidos pelo porto de Aratu incluem fertilizantes, concentrados de cobre, minérios de manganês, coque mineral e rochas de fosfato. É caracterizado por um tráfego muito baixo de veículos leves e pesados, mas por um movimento intenso de carga e descarga de sólidos, em navios¹⁷. Neste local, o material particulado foi coletado utilizando dois amostradores, um TSP (dp ≤ 100 μm) e outro PM₁₀ (dp ≤ 10 μm), operando simultaneamente em vazões médias, respectivamente 1,16 e 1,14m³ min⁻¹, em dois pontos diferentes: o primeiro Aratu#1 (7 amostras), perto de um prédio de escritórios e em segundo lugar o Aratu#2 (8 amostras), em lugar aberto.

As amostras foram coletadas de Outubro/2004 a Novembro/2004, em períodos de amostragem de 24 h.

Sítio 3. Vila de Bananeira, ilha de Maré, está situada na Baía de Todos os Santos, aproximadamente 300m do porto de Aratu, no sentido norte-nordeste (Figura 8). É um lugar de acesso somente por barco, não influenciado por veículos e tem aproximadamente 1000 habitantes cujas atividades são essencialmente artesanato e pesca. Neste lugar, dependendo do sentido de vento, as emissões podem vir do porto de Aratu, Centro Industrial de Aratu (CIA), Complexo Petroquímico de Camaçari e Refinaria Landolfo Alves (RLAM), em Mataripe.

Os habitantes de bananeiras estavam preocupados em saber qual o motivo de sentirem ardência nas vias respiratórias e nos olhos durante a noite, sendo mais prejudicadas as crianças. Assim justifica-se, a escolha deste sítio de amostragem.

Em bananeiras, apenas as amostras de partículas de TSP foram coletadas, utilizando amostrador HI-VOL instalado em cima da laje da estação de rádio local, operando em uma velocidade de fluxo média de $1,16 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$. Quatorze amostras foram coletadas entre setembro e outubro 2005, em períodos de 24h devido às baixas concentrações de material particulado. Após cada amostragem, os filtros foram dobrados e envolvidos em folhas de alumínio, postos em sacos de plástico selados até pesagem posterior. As massas das amostras foram determinadas pesando os filtros antes e depois da amostragem, usando uma balança analítica (Sartorius Analytic, Goettingen, Alemanha). De acordo com o seguinte procedimento padrão: antes de pesar, filtros brancos e amostrados, foram equilibrados por 24 h em umidade relativa constante inferior a $50 \pm 5 \%$ e em uma temperatura entre 15 e 30 (com desvio de $\pm 3^\circ\text{C}$), colocando-os em um dessecador contendo gel de sílica desumidificante¹⁸. Os filtros foram pesados, dobrados e envolvidos em folhas de alumínio outra vez, postos em sacos de plástico selados e armazenados no laboratório em um refrigerador ($\sim 4^\circ\text{C}$) até a análise. Resumindo: enquanto no porto de Aratu amostras de TSP e de PM_{10} foram coletadas, na estação da Lapa somente PM_{10} e em Bananeira somente material particulado de TSP foram amostrados, em tempos diferentes de coleta para cada sítio. As mostras e os locais de amostragens foram os mesmos usados para determinação dos 16 PAH relatados no capítulo IV, (figura 9).

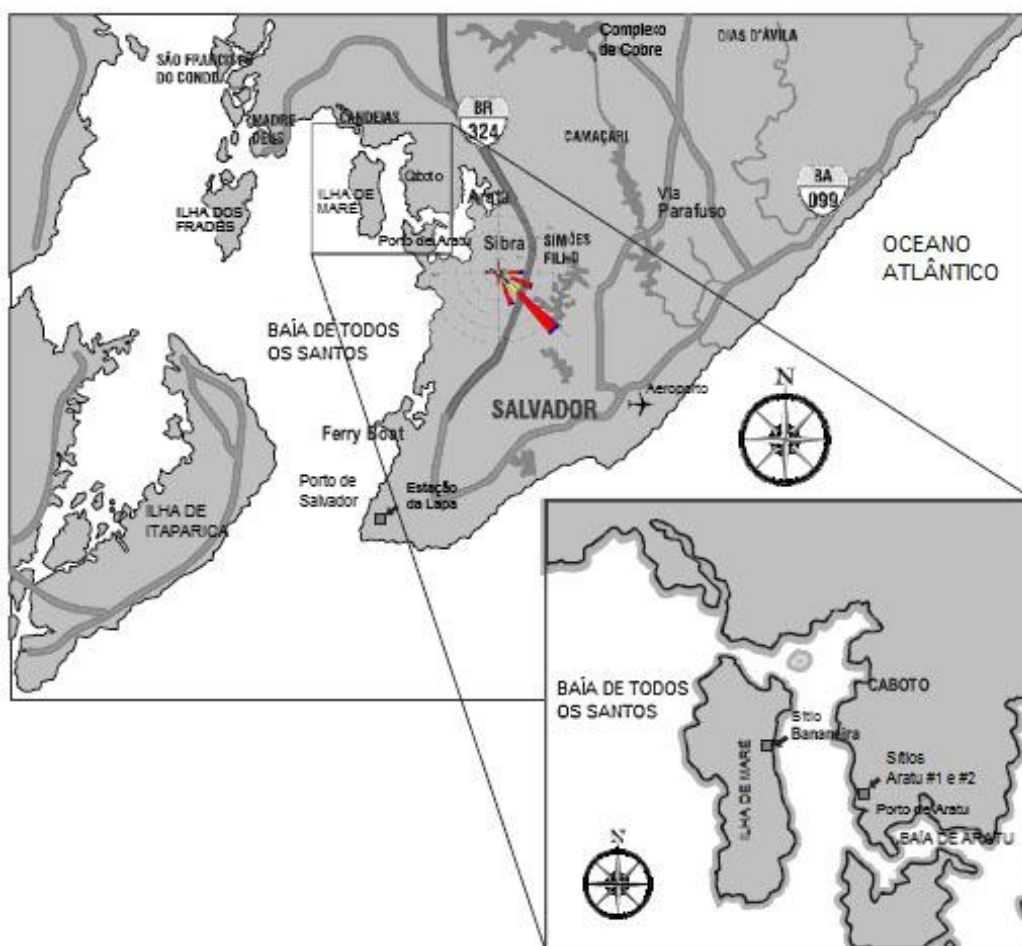


Figura 9 – Localização dos três sítios de amostragem de material particulado.

3.2.2 - PREPARAÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Uma seção de diâmetro de 47 mm de cada filtro ($17,34 \text{ cm}^2$) foi cortada e usada para a análise dos metais, de acordo com o procedimento descrito a seguir: Os filtros foram digeridos adicionando 5mL de ácido nítrico (Merck Suprapur 65%), 2mL de ácido clorídrico (Merck Suprapur 36%) e 10mL de água ultrapura em um tubo de vidro pyrex e deixados por 2 h a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma placa de aquecimento¹⁹. A solução extraída foi filtrada, usando filtro de Whatman# 41 (WH1441-110), completada até 50mL com água ultrapura e mantida em frascos limpos de polietileno em um refrigerador até a análise^{20,21}. Uma metodologia similar foi usada previamente para TSP^{2,3}. Os filtros brancos e do reagente foram processados com o mesmo tratamento. Os metais foram determinados por ICP-OES, Espectrometria de Emissão Óptica Acoplada Indutivamente ao Plasma, (do inglês Indutively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), fabricado pela Perkin-Elmer, Modelo Optima

3000, de acordo com o método IO-3.4. US-EPA ²². Uma curva de calibração padrão externa foi feita para os seguintes elementos: Mn, Fe, Zn, Cu, Co, Ni, Cd, Cr e Pb. O conteúdo dos brancos para estes nove elementos foi < 8% do conteúdo médio para amostras.

O limite de detecção (LD) e a exatidão foram determinados seguindo o método²². Os valores de LD foram computados como três vezes o desvio padrão da distribuição dos resultados, para 10 medidas repetidas do branco, que não conteve nenhum metal²³. Estes LD foram calculados como 1,5ngm⁻³ para o Mn; 0,4 ngm⁻³ para o Cr, Cd e Ni; 0,5ngm⁻³ para o Cu e Co, 5ngm⁻³ para o Fe, 1ngm⁻³ para Zn e Pb. A exatidão do método foi avaliada usando um material de referência padrão (solução padrão multielemento IV 111355 ICP da Merck)²⁴. Os resultados obtidos estavam na escala aceitável de 3-8%. Todas as amostras e partes SRM foram determinadas em triplicata e a diferença entre elas foi menor que 1% sendo considerada aceitável.

3.3 - TESTES ESTATÍSTICOS

Os dados experimentais foram analisados calculando os coeficientes de correlação de Spearman usando o programa STATISTICA 6.0 (Stat soft). A Análise de Componentes Principais, PCA, (do Inglês: Principal Component Analysis) e a análise de Cluster foram executadas usando o método de Ward e distâncias Euclidianas. Os cálculos foram processados usando os valores experimentais individuais para cada amostra.

3.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 – Partículas TSP e PM₁₀ no ar: Avaliação Estatística

A Tabela 5 mostra um resumo estatístico das concentrações de metal (ngm⁻³), TSP e PM₁₀ (µgm⁻³) para o porto de Aratu, Vila de Bananeira e estação de ônibus da Lapa. Nove elementos foram investigados (Cu, Fe, Mn, Zn, Cr, Co, Ni, Cd e Pb), apenas Cu, Fe, Mn e Zn foram encontrados acima de seus limites de detecção, evidenciando que aqueles locais estudados não têm nenhuma fonte importante de Cr, Co, Ni, Cd e Pb até o presente. Estes

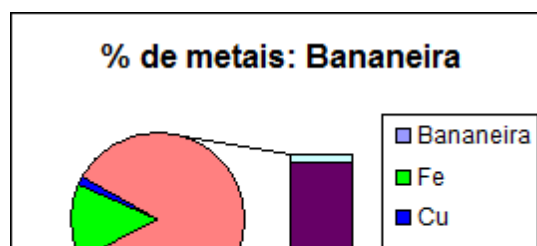
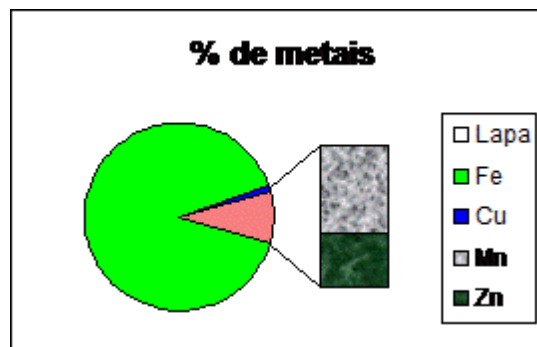
cinco elementos foram desconsiderados em todas as amostras coletadas nos quatro locais (Aratu#1 n =7 para TSP e PM₁₀; Aratu#2 n= 8 para TSP e PM₁₀; Bananeira n=15 para TSP e da estação da Lapa n= 35 para TSP) porque as determinações individuais e as concentrações médias estavam abaixo do LD. Mesmo verificando-se que a matéria particulada de frações de tamanhos diferentes foi coletada em cada local e considerando somente médias aritméticas da Tabela 5, encontrou-se que o Fe foi o elemento de concentrações mais elevadas em todos os locais, à exceção de Bananeira, onde o Zn apresentou a concentração mais elevada. Devido ao porto de Aratu ter sido o único sítio onde as amostras TSP e PM₁₀ foram coletadas simultaneamente em dois pontos diferentes, o “teste F” foi executado para ver a similaridade ou não das amostras.

Tabela 5 - Resumo estatístico das concentrações de metais, TSP e PM₁₀ em Aratu, Bananeira e Estação de ônibus da Lapa.

Elementos (ngm⁻³)		Material Particulado (µgm⁻³)						
		Cu	Fe	Mn	Zn	TPS	PM₁₀	N
Aratu # 1 TSP	Medio	21,0	226	19,2	4,53	182		7
	σ	14,3	211	11,3	2,82	87,7		
	min	7,16	48,6	5,92	1,41	106		
	max	47,6	596	39,2	9,40	354		
Aratu # 2 TSP	Medio	121	328	13,5	3,95	169		8
	σ	91,9	199	4,70	1,26	46,4		
	Min	42,1	93,3	5,14	2,23	95,4		
	max.	293	650	20,0	6,35	222,6		
Aratu # 1 PM₁₀	Medio	8,79	79,6	8,32	1,83		64,6	7

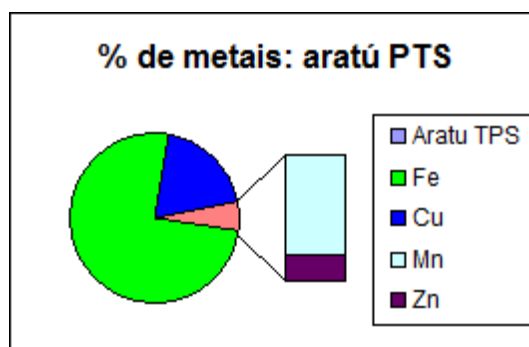
	σ	3,30	60,1	5,81	0,33	30,1	
	min	5,19	18,5	2,47	1,43	44,2	
	max.	13,2	165	16,8	2,20	123	
Aratu # 2 PM₁₀	Medio	79,2	205	9,52	2,80	71,7	8
	σ	82,8	119	6,36	0,72	1 3,9	
	min	17,8	75,0	2,61	1,96	49,2	
	max.	257	470	21,2	3,69	88,2	
Bananeiras TSP	Medio	3,37	26,8	19,5	145	36,1	15
	σ	2,54	17,6	22,3	56,9	10,1	
	min	0,49	7,03	1,60	68,0	16,9	
	max.	8,57	75,0	81,8	243	54,5	
Estação de	Medio	1,87	149	9,68	5,78	112	35
Ônibus da Lapa	σ	1,04	72,9	9,22	7,31	68,9	
PM₁₀	Min	0,59	52,0	1,81	1,49	30,9	
	max.	5,88	343	44,9	40,8	393	

Lapa	%	
Fé		89,6
Cu		0,89
Mn		5,8
Zn		3,47



Bananeira	%	
Fé		13,7
Cu		1,73
Mn		5,8
Zn		74,48

Aratu TPS	%	
Fé		75,15
Cu		19,26
Mn		4,4
Zn		1,15



Aratú PM10	%	
Fé		72,04
Cu		22,27
Mn		4,5
Zn		1,17

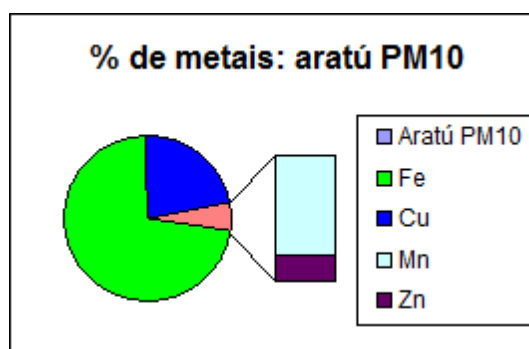


Figura 10. Contribuição percentual de cada metal para cada sítio.

A partir da Tabela 6 verificou-se que nem os dois lugares escolhidos para a coleta nem frações TSP e PM₁₀ devem ser considerados como “similares” nas comparações a seguir. Embora não fossem tão distantes, Aratu#1 estava próximo de um edifício, enquanto Aratu#2 estava em um lugar aberto. Esta peculiaridade geográfica poderia contribuir, por exemplo, para as diferenças no sentido predominante e na velocidade dos ventos que cada um dos pontos receberia. O mais importante, foi o fato de que essas amostras foram coletadas em períodos diferentes. Em conseqüência as amostras de Aratu #1 e Aratu #2 foram computadas separadamente e não foram

comparadas. Por outro lado, como as amostras TSP e PM_{10} foram coletadas simultaneamente em cada um dos locais, elas puderam ser comparadas.

Tabela 6 - Teste F para PM_{10} e TSP do Porto de Aratu (limite de confiança de 95%).

Análise	F_{calc}	F_{crit}	Conclusão
Aratu # 1 (TSP) vs. Aratu # 2 (TSP)	3,57	3,87	Similar
Aratu # 1 (PM_{10}) vs. Aratu # 2 (PM_{10})	4,69	3,97	Não Similar
Aratu # 1 (TSP) vs. Aratu # 1 (PM_{10})	8,49	4,95	Não Similar
Aratu # 2 (TSP) vs. Aratu # 2 (PM_{10})	11,1	3,79	Não Similar

As concentrações mais elevadas foram encontradas geralmente à tarde, já que nas horas de maior movimento, quando havia um aumento na frequência das chegadas e partidas de ônibus, foram cobertas durante este período de amostragem. Já que um aumento na comutação poderia promover concentrações elevadas de matéria particulada, vindo do diesel queimando em veículos pesados e ressuspensão das partículas associada ao tráfego local, parece razoável que o período da tarde tenha mostrado níveis mais elevados de determinados elementos e PM_{10} . Os níveis mais baixos, ao contrário, foram encontrados na noite devido a uma redução no número de veículos que circulam na estação e/ou ressuspensão das partículas. Esta tendência foi observada com concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, nas amostras coletadas em 1991 no mesmo lugar¹⁵.

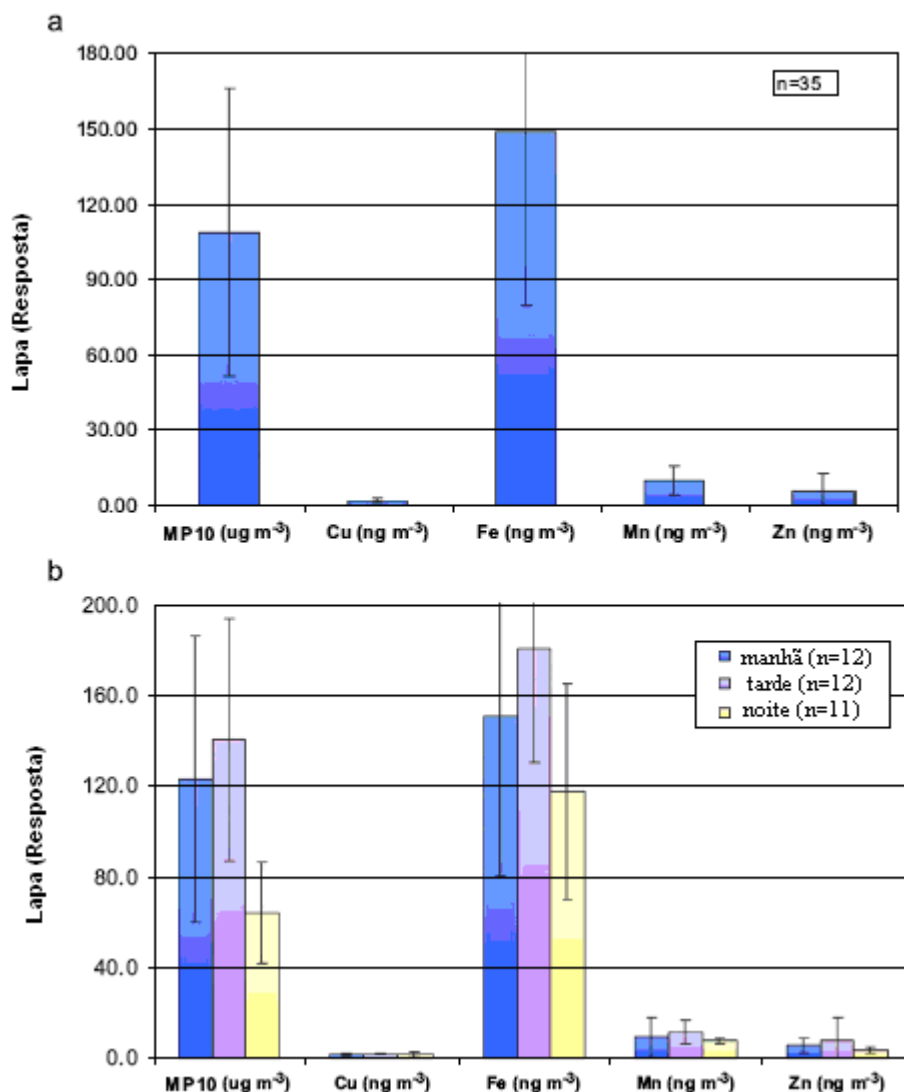


Figura 11 - Representa as concentrações de PM_{10} na estação da Lapa em diferentes períodos de amostragem. (a) Valores de média aritmética, para PM_{10} e concentração de metais, na estação de ônibus da Lapa e (b) Comparação nos períodos da manhã, tarde e noite de PM_{10} e concentração de metais baseadas na média aritmética para a estação de ônibus da Lapa. Em ambos as barras indicam \pm o desvio padrão.

. Deve-se destacar que quase todas as amostras (91%) apresentaram concentrações mais altas do que os $50 \mu\text{g m}^{-3}$ do poluente primário do CONAMA para PM_{10} , enquanto seis (17%) foram mais elevados do que o poluente secundário do CONAMA de $150 \mu\text{g m}^{-3}$ para exposições de 24 h.

O teste F foi executado com o objetivo de encontrar o significado estatístico das diferenças nas concentrações relatadas na Figura 11. Os dados foram comparados em pares: manhã contra tarde ($F_{\text{calc}} = 0,37$), manhã contra noite ($F_{\text{calc}} = 0,37$) e tarde contra noite ($F_{\text{calc}} = 0,99$). Nas três

situações, o valor F crítico foi igual a 0,26, indicando que os dados são não-similares.

A correlação de Pearson (Tabela7) mostra correlações baixas a moderadas entre metais estudados para a estação da Lapa, quando a análise do ACP (que explica somente 59% dos resultados) mostra que Fe, Cu, Mn e Zn formam somente um componente (Tabela 8).

Tabela 7 - Correlação de Pearson de metais para todos os sítios (os valores com 95% de limite de confiança estão em negritos)

Estação da Lapa PM₁₀	Cu	Fe	Mn	Zn
Cu	1,0			
Fe	0,35	1,0		
Mn	0,45	0,78	1,0	
Zn	0,18	0,52	0,37	1,0
Aratu#1 TPS	Cu	Fe	Mn	Zn
Cu	1,0			
Fe	0,05	1,0		
Mn	0,19	-0,04	1,0	
Zn	0,57	0,57	0,32	1,0
Aratu#1 PM₁₀	Cu	Fe	Mn	Zn
Cu	1,0			
Fe	0,15	1,0		
Mn	0,48	0,41	1,0	
Zn	0,98	-0,19	0,57	1,0
Bananeiras TPS	Cu	Fe	Mn	Zn
Cu	1,0			
Fe	0,33	1,0		
Mn	0,07	0,75	1,0	
Zn	-0,33	0,3	0,46	1,0
Aratu#2 TPS	Cu	Fe	Mn	Zn
Cu	1,0			
Fe	-0,48	1,0		
Mn	0,52	-0,54	1,0	
Zn	-0,71	-0,07	-0,05	1,0
Aratu#2 PM₁₀	Cu	Fe	Mn	Zn
Cu	1,0			
Fe	-0,25	1,0		
Mn	0,82	0,16	1,0	
Zn	0,21	0,51	0,41	1,0

Tabela 8 – PCA para sítios e metais, (95% de limite de confiança).

	Lapa		Bananeiras		Aratu#1 TSP		Aratu#2 TSP		Aratu#1 PM ₁₀		Aratu#2 PM ₁₀	
	PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2
Cu	-0,57	-0,01	-0,92	0,67	-0,12	-0,93	-0,28	0,93	0,06	0,92	-0,32	
Fe	-0,89	0,85	-0,37	0,63	0,59	0,68	-0,57	-0,2	-0,93	-0,1	0,09	
Mn	-0,87	0,92	-0,06	0,34	-0,82	-0,74	0,44	0,68	-0,41	0,96	-0,001	
Zn	-0,69	0,67	0,55	0,96	-0,01	0,55	0,82	0,99	0,03	0,52	0,75	

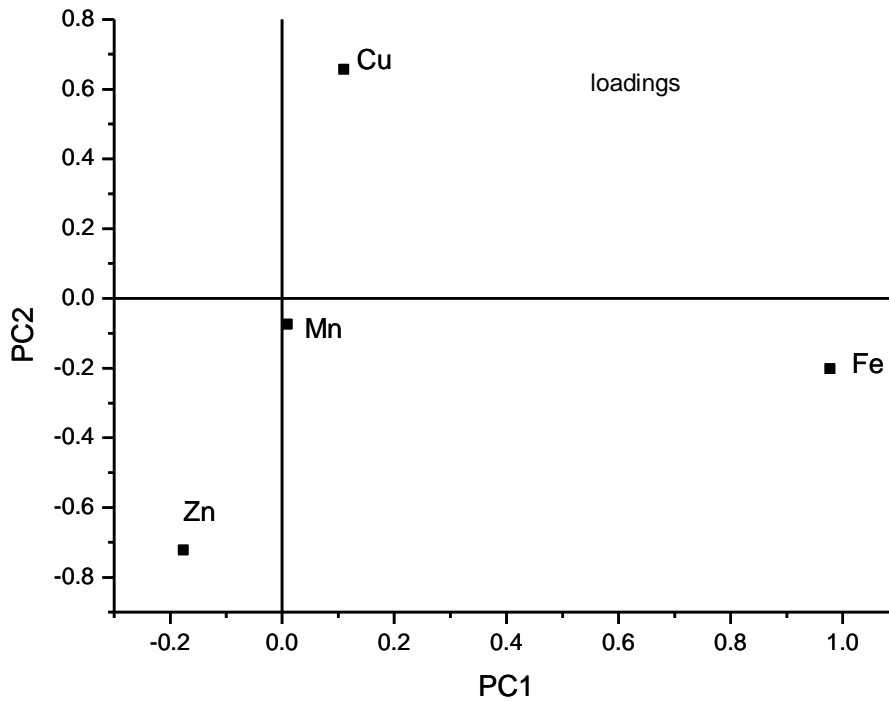
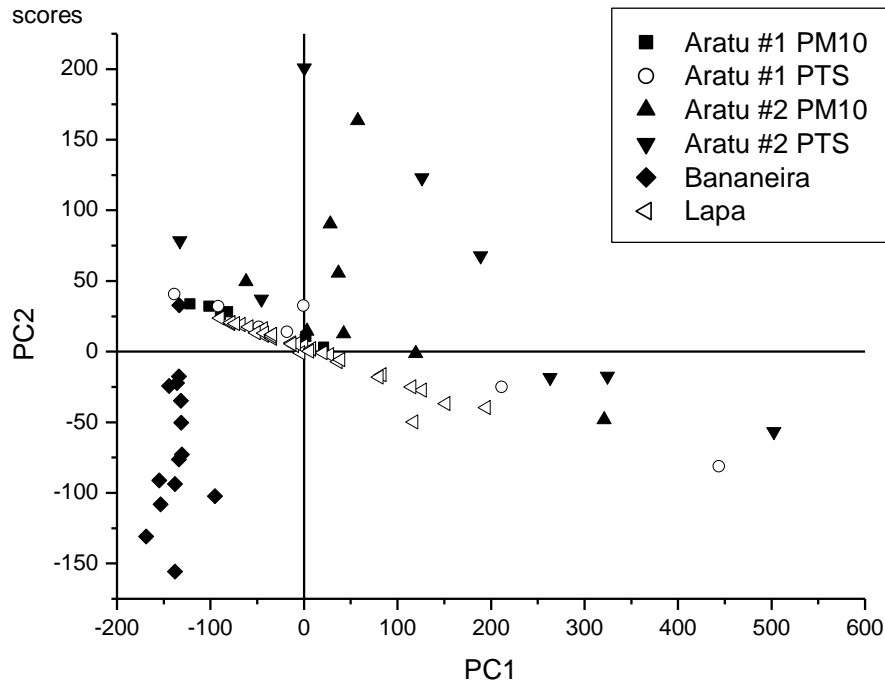


Figura 12. PCA a) para sítios ; b) para metais. Limite de confiança 95%.

Na análise de Cluster (Figura 13), um subgrupo é formado entre o Zn e o Cu e um segundo, com uma ligação mais forte, entre Fe e Mn, e ambos se associando um com o outro. Também, a correlação mais forte entre concentrações de metal foi encontrada para Mn e Fe ($r = 0,78$). Isto pode ser indicativo de ressuspensão do solo associado ao tráfego de ônibus como as fontes principais responsáveis para aquelas concentrações do metal.

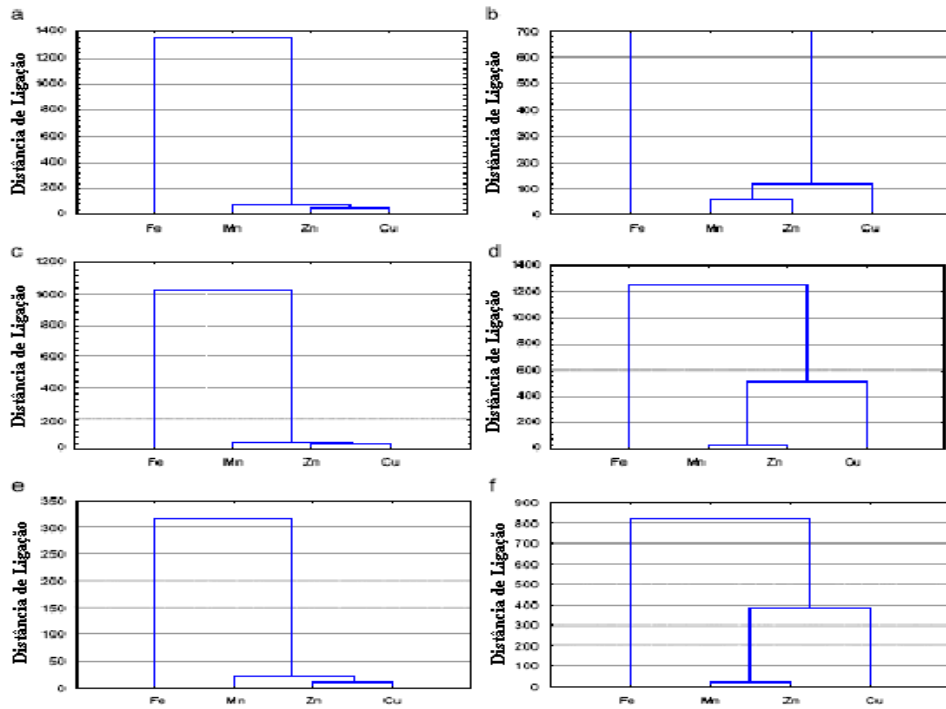


Figura 13 - Análise de Cluster para limite de confiança de 95% : (a) Estação da Lapa; (b) Bananeira; (c) Aratu#1 TSP; (d) Aratu#2 TSP; (e) Aratu#1 PM₁₀; (f) Aratu#2 PM₁₀.

As concentrações TSP e PM₁₀ médias em Aratu foram mais elevadas do que o máximo permitido pelos padrões brasileiros para valores anuais. Para o TSP, foram encontrados os valores 182 e 169 $\mu\text{g m}^{-3}$ para Aratu#1 e Aratu#2, respectivamente, enquanto para PM₁₀ foram encontrados 64,6 e 71,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ nos mesmos locais. A estação da Lapa e o porto de Aratu mostram um perfil não tão diferente para os metais determinados, com o ferro sendo mais abundante (Tabela 5, Figura 10 e 13).

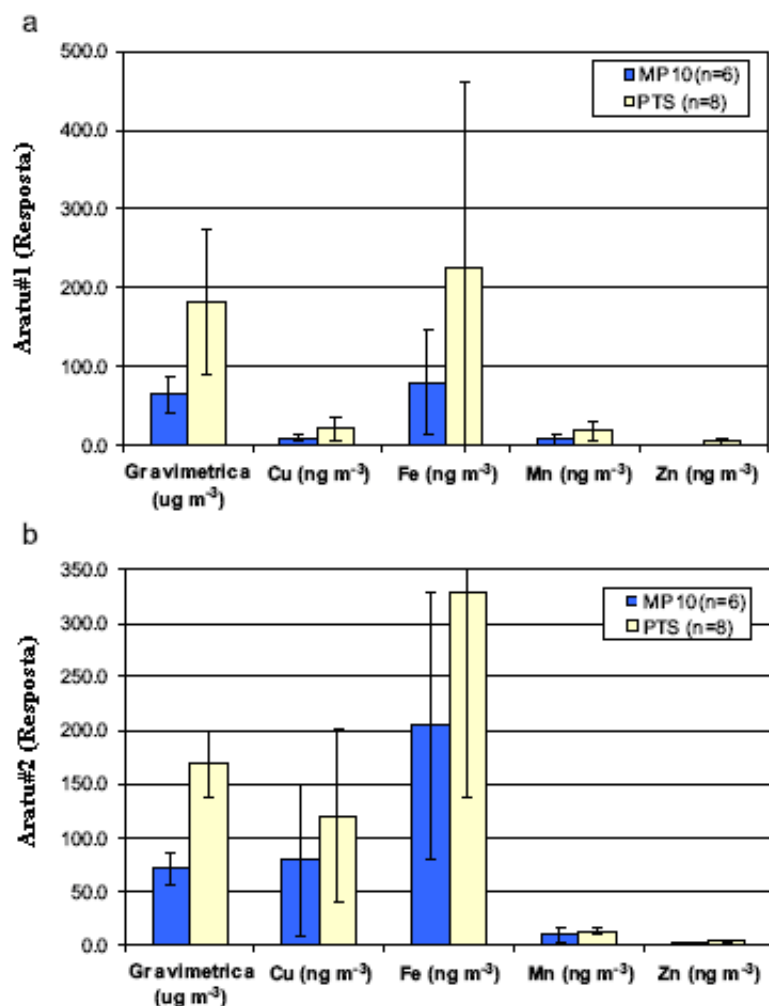


Figura 14 - Valores de média aritmética para TSP e PM₁₀ e concentração de metais para os sítios (a) Aratu#1 e (b) Aratu#2. Barras indicam \pm o desvio padrão.

As concentrações médias para o ferro nos filtros PM₁₀ foram, respectivamente, 149; 79,6 e 205 ngm⁻³ para Lapa, Aratu#1 e Aratu#2. Apesar destes valores elevados, elas foram geralmente mais baixas do que aquelas encontradas, em sete distritos da Baixada Fluminense, no Rio de Janeiro, onde as fontes da poluição são principalmente indústrias locais e emissões veiculares²⁵.

As estatísticas de Pearson para Aratu#1 TSP e Aratu#2 TSP mostram que as correlações são ligeiramente melhores somente para Aratu#1, enquanto em Aratu#2 metais não foram correlacionados, à exceção do Cu e do Mn (Tabela 7). Pela análise de Cluster é mostrada uma correlação mais clara entre o Cu e o Mn, quando o Fe é situado em outro grupo, dando sustentação à hipótese do Fe estar vindo principalmente da ressuspensão do

solo, para ambos os pontos (Figura 13). Estes resultados são consistentes com as baixas correlações entre Fe e Cu (0,05 e -0,48, respectivamente) e Fe e Mn (0,04 e - 0,54, respectivamente). Aratu#1 e Aratu#2 PM₁₀ apresentaram valores mais elevados para correlações de Pearson quando comparados às amostras do TSP. Este fato pode ser explicado pelas contribuições diferentes para a composição da matéria particulada fina e grossa. A análise de conjunto mostra Zn, Mn e Cu juntos em um grupo e Fe no outro. A descarga de grãos sólidos, como fertilizantes e minérios de metal, no terminal do porto pode ser a fonte principal para Cu, Mn e Zn enquanto, como indicado previamente, o Fe pode ser devido a ressuspensão do solo.

O sítio receptor de Bananeira, por outro lado, apresentou um perfil diferente quando comparado aos outros sítios. Primeiramente, a concentração média do TSP (36,1 ngm⁻³) foi, como previsto devido à características do local, não somente muito mais baixas do que outros dois sítios estudados, mas igualmente abaixo do que os valores relatados para dois distritos urbanos em Salvador e em localidades em Rio de Janeiro e em outras cidades¹⁴. A correlação mais forte entre metais foi encontrada para Mn e Fe ($r = 0,75$) que indicam que ressuspensão do solo pode ser a fonte principal destes metais.

Em termos dos elementos determinados (Figura 15), o zinco foi o mais abundante, apresentando a concentração média de 145 ngm⁻³ e variando de 68 a 243 ngm⁻³, medida em amostras do TSP. O ferro, ao contrário, foi comparativamente baixo (26,8 ngm⁻³ médios), enquanto o cobre foi mais baixo do que em Aratu, porém mais alto do que na estação da Lapa. Zn, conforme pesquisa realizada, não tem qualquer fonte de contribuição significativa vinda do porto de Aratu. Assim, suas concentrações elevadas sugerem fortemente a hipótese de que haja outras fontes prováveis que impactam o local de Bananeira, além de Aratu, e estes poderiam ser o Centro Industrial de Aratu e/ou a siderúrgica, não muito distantes.

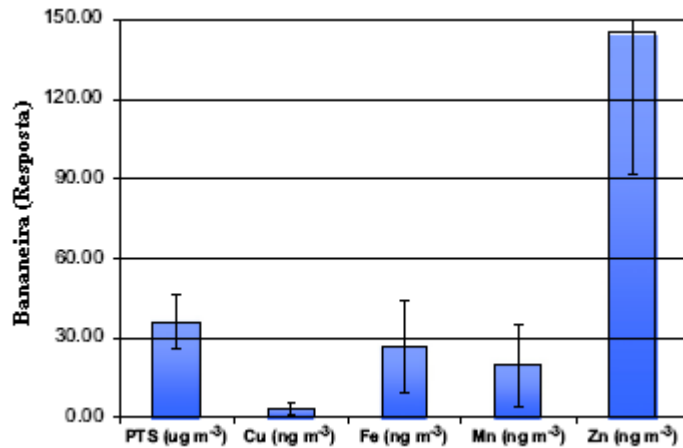


Figura 15 - Valores de média aritmética para TSP e concentração de metais para o sítio de Bananeiras. Barras indicam \pm o desvio padrão.

3.4.2 - FATORES DE ENRIQUECIMENTO

Os metais traço nos aerossóis são derivados de uma variedade de fontes que incluem a crosta terrestre, os oceanos, a atividade vulcânica, a biosfera, e um número de processos antrópicos (por exemplo, queima de combustível fóssil, incineração de dejetos, processamento dos minérios, etc.). O grau a que um metal traço em um aerossol é enriquecido, ou esgotado, relativo a uma fonte específica pode ser avaliado em uma primeira aproximação usando um Fator de Enriquecimento, EF, (do Inglês: Enrichment Factors). Tem sido comum para classificar traços de metal em aerossol usar fator de enriquecimento como a expressão seguinte:

$$FE_{Crust} = (C_{xp}/C_{Fep}) / (C_{xc}/C_{Fec})$$

Onde C_{xp} e C_{Fep} são as concentrações de traços dos metais X e Fe (ou Al) (que são usados como elementos de referencia da costra) no aerossol. C_{xc} e C_{Fec} são as concentrações em média do material na crosta terrestre. Por convenção o valor de $EF < 10$ indica que o material tem significant parte da crosta e são chamados de elementos não enriquecidos, NEE, (do Inglês: Non-Enriched Elements). Ao contrario se $EF > 10$ indica que o elemento tem uma contribuição que não é da crosta e são chamados de enriquecimento anômalo, AEE, (do Inglês: Anomalously Enriched Elements). Mas quando o material suficiente da crosta terrestre está presente no ar os AEE podem

mudar de caráter e comporta-se como NEE. Esta é uma classificação essencialmente crua, mas é útil para interpretar a química do aerossol^{26,27,28,29,30,31,32}.

Os EF neste estudo (Tabela 8) foram calculados baseados no conteúdo natural do Fe, já que devido aos protocolos previamente assumidos de armazenamento para a determinação da espécie orgânica, nos mesmos filtros, folhas de alumínio foram usadas para envolver os filtros antes e depois da amostragem e assim esse elemento não poderia ser analisado.

Tabela 9 - Fatores de enriquecimento baseados na média aritmética relativa de Fe para todos os sítios (valores em negrito indicam contribuição antrópica como a principal fonte).

Metal	Lapa	Bananeira	Aratu#1 TSP	Aratu#1 PM ₁₀	Aratu#2 TSP	Aratu#2 PM ₁₀
Cu	19	192	142	168	564	589
Fé	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Mn	4,0	45	5,2	6,4	2,5	2,9
Zn	28	3909	15	17	8,7	9,9

Quando EF baseados na concentração de ferro foram calculados para as amostras da Lapa, valores elevados foram encontrados para o zinco e o cobre, 28 e 19 respectivamente, e baixos para Mn (4). Este baixo EF para Mn, junto com a sua correlação de Pearson elevada com ferro (0,78) sugere que a ressuspensão do solo seja a fonte única ou principal desse elemento. Os valores de EF elevados para o zinco e o cobre, por outro lado, poderiam denotá-los como AEE embora a correlação de Pearson entre Zn e Fe (0,52) e Cu e Fe (0,35) sustente a hipótese de que ressuspensão de poeira pela circulação de ônibus é também uma fonte importante para ambos os elementos no local da Lapa. Apesar deste fato, trabalhos anteriores^{6,11,33,34} relataram o cobre como um componente nas emissões dos veículos a gasolina e diesel e em desgaste dos freios, e o zinco como um componente de restos de borracha de pneus. Além disso, a baixa correlação entre estes dois elementos (0,18) sugere contudo outras fontes para eles. Além de quantidades maiores de ferro do que Aratu#1, Aratu#2 teve igualmente um aumento na concentração de cobre e no EF deste elemento (Tabelas 4 e 8, e Figura 11).

Observando ao EF para o cobre eles foram, respectivamente, 142 e 564 para o TSP e 168 e 589 para PM₁₀, mostrando o aumento relativo da concentração de cobre e EF em Aratu#2 e denotando este elemento como um AEE. Primeiramente, estas concentrações elevadas e EF do cobre podem provavelmente ser devido às atividades do porto, já que as descargas de concentrado de cobre são freqüentes em seu terminal. Também, outras fontes possíveis seriam a queima de combustível diesel nos navios e do óleo pesado nos aquecedores. As baixas correlações mostradas entre este elemento e ferro ($r = 0,05$ e $- 0,48$ para TSP; $0,15$ e $- 0,25$ para PM₁₀ para Aratu#1 e #2, respectivamente) reforçam a hipótese de outras fontes para ela, além da ressuspensão do solo. Assim, a ressuspensão do solo não parece ser a fonte predominante para estas duas posições. Realmente, o índice de cobre no PM reflete na maior parte as atividades do porto e a queima do óleo diesel e óleo pesado no terminal como fontes principais.

O EF para o zinco em Bananeira foi muito elevado (3909), mostrando contribuições antrópicas fortes, e este foi seguido pelo cobre (192) e pelo Mn (45). Por causa do seu EF elevado inesperado e de não haver nenhuma fonte significativa deste elemento nem no porto de Aratu nem em Bananeira, outras fontes muito significativas de emissão de zinco parecem atuar neste cenário. Sugere-se como fonte o Centro Industrial de Aratu (CIA) e/ou a siderúrgica Rio Doce Manganês, não muito distantes da ilha.

Deve-se destacar que enquanto o cobre teve igualmente um FE elevado (192), sua correlação com zinco foi pobre ($- 0,33$), o que sugere fontes diferentes para ambos os elementos. O Mn, apesar do seu FE moderadamente elevado), os resultados indicam uma boa correlação entre Mn e Fe, sugerindo como fonte principal para esses elementos a ressuspensão do solo.

3.4.3 - ESTIMATIVA DE FLUXOS DE DEPOSIÇÃO SECA

Os fluxos atmosféricos secos de deposição foram calculados multiplicando a média geométrica da concentração particulada no ar elemento de interesse (i) pela velocidade de deposição seca elementar Vd:

$$F_d = C_i \times V_d$$

O termo V_d varia com o tamanho de partícula e é dependente das circunstâncias climatológicas e físicas na troposfera, especialmente em ambientes litorais³¹. Os valores usados aqui seguem os valores médios usados por Duce e colaboradores³⁵. Para Zn e Cu um valor médio de $0,1 \text{ cm s}^{-1}$ foi aplicado, e para o Fe e o Mn um valor médio de 2 cm s^{-1} foi adotado. Estes valores caem perto da escala de V_d dada em outros estudos^{36,37,31} e usados como referências neste último. Deve-se enfatizar, entretanto, que os cálculos do fluxo podem variar aproximadamente por uma ordem de grandeza devido às incertezas em V_d .

A Tabela 9 mostra fluxos de deposição seca para o conteúdo de Cu, Fe, Mn e Zn da matéria particulada da estação de ônibus da Lapa, Porto de Aratu e Bananeira. O Fe foi o elemento que demonstrou um fluxo seco de deposição mais elevado, seguido pelo Mn, Cu e Zn.

Tabela 10 - Estimativa de traço de metais por fluxo de deposição seca (F_d)

	Cu	Fe	Mn	Zn
Velocidade deposição seca (V_d) (cm s^{-1})	0,1	2,0	2,0	0,1
LAPA - Média geométrica ngm^{-3}	1,6	133,5	7,1	4,2
Fluxo de deposição seca (F_d) $\text{mgm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$	0,4	674	36	1
Bananeira - Média geométrica ngm^{-3}	2,5	22	11	134
Fluxo de deposição seca (F_d) $\text{mgm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$	2	338	159	101
Aratu# 1 - TSP Média geométrica ngm^{-3}	18	160	16	4
Fluxo de deposição seca (F_d) $\text{mgm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$	13	2416	243	3
Aratu# 1 - PM_{10} Média geométrica ngm^{-3}	8	61	7	2
Fluxo de deposição seca (F_d) $\text{mgm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$	6	925	102	1
Aratu# 2 - TSP Média geométrica ngm^{-3}	96	269	13	4
Fluxo de deposição seca (F_d) $\text{mgm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$	73	4072	190	3
Aratu# 2 - PM_{10} Média geométrica ngm^{-3}	52	181	8	3
Fluxo de deposição seca (F_d) $\text{mgm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$	40	2742	117	2

3.5 - CONCLUSÕES

As concentrações e os perfis atmosféricos para Fe, Mn, Cr e Zn foram determinados em três locais diferentes, citadas no início deste capítulo. Os metais foram determinados por ICP OES. As concentrações médias para PM₁₀ e TSP, na estação de ônibus e no porto de Aratu, foram mais elevadas do que os valores permitidos pelo CONAMA, enquanto em Bananeira foi mais baixo, como previsto devido às características locais.

As fontes principais para o ferro no porto de Aratu e estação da Lapa foram, respectivamente, ressuspensão do solo por ônibus e descarga de grãos sólidos, como fertilizantes e minérios de metal.

O zinco e o cobre na estação da Lapa foram principalmente de contribuições antrópicas como, por exemplo, componentes nas emissões dos veículos a gasolina e a diesel, de desgaste dos freios e dos restos da borracha do pneu. Mesmo assim, a ressuspensão do solo provocada pelo movimento de ônibus também contribuiu.

Em Aratu, as fontes predominantes de cobre foram as atividades do porto tais como descargas dos concentrados de cobre em seu terminal ou queima do combustível diesel e do óleo pesado nos aquecedores dos navios, embora outras fontes menores pudessem atuar também.

Em Bananeira apresentou um perfil diferente, com zinco como o elemento mais abundante, com as concentrações que variam de 68 a 243 ngm⁻³, medidos em amostras do TSP. O EF para o zinco foi muito elevado (3909), mostrando as contribuições antrópicas fortes, seguidas pelo cobre (192) e pelo Mn (45). Zinco, a nosso conhecimento atual, não tem qualquer fonte de contribuição significativa vinda do porto de Aratu, e suas concentrações elevadas sugerem fortemente a hipótese de outras fontes prováveis, como o Centro Industrial de Aratu, ou planta siderúrgica, próxima do local.

O cobre tem também um alto EF(192), porém sua correlação com zinco é pobre (- 0,33) , que sugere diferentes fontes para ambos elementos. Mn, mesmo com moderado valor de EF (45), tem uma boa correlação com o ferro (0,75) e sua principal fonte atribui-se ao solo em ressuspensão.

Finalmente, nas amostras em Aratu, Fe, Mn, Cu e Zn estão também presentes predominantemente na fração PM₁₀ do material particulado, em vez do TSP, o que pode estar contribuindo para os risco à saúde dos trabalhadores locais.

3.6 - REFERÊNCIAS

1. Finlayson-Pitts e Pitts; Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiment, and application, first ed. Academic Press, San Diego, 2000.
2. Quiterio, S.L., Arbilla, G., Silva, C.R.S., Escaleira, V. Metals in airborne particulate matter in the Industrial District of Santa Cruz, Rio de Janeiro in na annual period. **Atmospheric Environment** 38, 321-331, 2004a.
3. Quiterio, S.L., Arbilla, G., Escaleira, V., Silva, C.R.S., Maia, L.F.P.G. Metals in airborne particulate matter in downtown Rio de Janeiro (Brazil). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology** 72, 916-922, 2004b.
4. Preciato, H.F., Li, L.Y.. Evaluation of metal loadings and bioavailability in air, water and soil along two highways of British Columbia, Canada. **Water, Air, and Soil Pollution**. 172, 81-108, 2006.
5. Suzuki, K. Characterization of airborne particulates and associated trace metals deposited on tree bark by ICP-MS, SEM-EDX and laser ablation ICP-MS. **Atmospheric Environment** 40, 2626-2634, 2006.
6. Birmili, W., Allen, A.G., Bary, F., Harrison, R.M. Trace metal concentrations of water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. **Environmental Science and Technology** 40, 1144-1153, 2006.
7. Sternbeck, J., Sjodin, A. Andréasson, K. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension – results from two tunnel studies. **Atmospheric Environment** 36, 4735-4744, 2002.
8. Lin, C-C., Chen S. -I., Hwang, K.-L., Chang – Chien, G.P., Lin, W.-Y. Characteristics of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily trafficked road. **Environmental Science and Technology** 39, 8113-8122., 2005.
9. Harrison, R.M., Tilling, R., Romero, M.S.C., Harrad. S., Jarvis, K., A Study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside. **Environmental Science and Technology** 37, 2391-2402, 2003.
10. Allien, ^aG., Nemitz, E., Shi, J.P., Harrison, R.M., Greenwood. J.C.. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. **Atmospheric Environment** 35, 4581-4591, 2004.
11. Swaine, D.J., Why trace elements are important. **Fuel processing Technology** 65-66, 21-33, 2000.
12. Lesniewska, B.A., Godlewska-Zylkiewicz, B., Ruszczynska, A., Bulska, E., Hulanicki, A. Elimination of interferences in determination of platinum and palladium in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta** 564, 803-813, 2006.

13. Desboeufs, K.V., Sofitikis, A., Losno, R., Colin, J.L., Ausset, P.. Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter. **Chemosphere** 58, 195-203, 2005.
14. De Andrade, J.B., Macedo, M.A., Korn, M., Oliveira, E., Gennari, R.F. A comparisson study of aerosol emissions sources in two receptor sites in Salvador (Brazil) City. **Technological and Environmental Chemistry** 54, 23-28, 1996.
15. De P. Pereira, P.A., de Andrade, J.B., Miguel, A.H. Measurements of semivolatile polycyclic aromatic hydrocarbons in a bus station and an urban tunnel of Salvador, Brazil. **Journal of Environmental Monitoring** 4 (4), 558-561, 2002.
16. De P. Pereira, P.A., de Andrade, J.B., Miguel, A.H. PAHs and aliphatic hidrocarbons (C19 to C29) in a bus Station and an urban tunnel of Salvador, Bahia, Brazil. In: A & WMA'S 98TH Annual Conference & Exhibtion, San Diego - CA. Energy, Economic and Global Challenges – Environment in the Balance, 2003.
17. <http://www.codeba.com.br/porto_aratu>: accessed on June de 2006.
18. Method IO - 3.1. Selection, preparation and extraction of filter material. US - EPA, 1999.
19. Fernández, A.J., Ternero, M., Barragán, F.J., Jiménez J.C. Na Approach to Characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. **Chemosphere** 2, 123-136, 2000.
20. Serrano, E., Beceiro, E., López, P., Prada, D. Heaxy metals determination in atmospheric particulate matter of La Corunã. **Quimica Analitica** 15, 38-44., 1996.
21. Beceiro – Gonzáles, E., Andrade – Garda, J.M., Serrano – Velasco, E., López – Mahia, P. Metals in airborne particulate matter in La Corunã (NW Spain). **Science of the Total Environment** 196, 131-139, 1997.
22. Method IO-3.4. Determination of metals in ambient particulate matter ussing inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy. US-EPA, 1999.
23. Boss, C.B., Fredeen, K.J. Concepts, instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, seonc ed. Perkin-Elmer Corp., Norwalk, 1999.
24. Merk.
<http://www.chemdat.merk.de/pis/pi03/web2.zomm_in?text=111355&cid=xcsfs&pg=0&s=&lang=15>. Acessado em 05 de junho de 2006.
25. Quiterio, S.L., Sousa, C.R., Arbilla, G., Escaleira, V..Evaluation of Levels, Sources and distribution of airborne trace metals in seven districts of the Baixada Fluminense, Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment** 39, 3503-3512, 2005.
26. Caroli, S., La Torre, F., Petrucci, F., Violante, N. Element Speciation in Bioinorganic Chemistry. Wiley-Interscience, New York, 1996.

27. Ure, A.M., Davidson, C.M. *Hemical Speciation in the Environment*, Academic & Professional, London, Blackie, P. 408, 1995.
28. Wedepohl, K.H. The composition of the continental crust. ***Geochimica Acta*** 59, 1217-1232, 1995.
29. Chester, R., Nimmo, M., Preston, M.R.. The trace metal chemistry of atmospheric dry deposition samples collected at Cap Ferrat: a coastal site in the western Mediterranean. ***Marine Chemistry*** 68, 15-30, 1999.
30. Odabasi, M., Muezzinoglu, A., Bozlaker, A. Ambient concentrations and dry deposition fluxes of trace elements in Izmir, Turkey. ***Atmospheric Environment*** 36, 5841-5851, 2002.
31. Herut, B., Nimmo, M., Medway, A., Chester, R., Krom, M.D.. Dry atmospheric inputs of trace metals at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes. ***Atmospheric Environment*** 35, 803-813, 2001.
32. Sardans, J., Peñuelas J. Introduction of the factor of portioning in the lithogenic enrichment of trace element bioaccumulation in plant tissues. ***Environmental Monitoring and Assessment*** 115, 473-498, 2006.
33. Pacyna, J.M. In: Nriagu, J.O., Davidson, C.I. (Eds.). *Toxic Metals in the Atmosphere*. Wiley, New York, 1986.
34. López, J.M., Callén, M.S., Murrilo, R., Garcia, T., Navarro, M.V., de la Cruz, M.T., Mastral, A.M. Levels of selected metals in ambient air PM₁₀ in an urban site of Zaragoza (Spain). ***Environmental Research*** 99, 58-67, 2005.
35. Duce, R. A., Liss, P.S., Merrill, J.T., Atlas, E.L., Buat-Menard, P., Hickes, B.B., Miller, J.M., Prospero, J.M., Anmoto, R., Church, T.M., Ellis, W., Galloway, J.N., Hansen, L., Jickells, T.D., Kanap, A.H., Reinhardt, K.H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J.J., Tsunogai, S., Wollast, R., Zhou, M.. The atmospheric input of trace species to the world ocean. ***Global Biogeochemical Cycles*** 5, 193-259, 1991.
36. Rojas, C.M., Injuk, J., Van Grieken, R.E., Leane, R.W. Dry and wet deposition fluxes of Cd, Cu, Pb, and Zn into the southern Bight of the North Sea. ***Atmospheric Environment*** 27^A, 251-259, 1993.
37. Migon, C., Journel, B., Nicolas, E. Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian ***Sea Atmospheric Environment*** 31, 889-896, 1997

CAPÍTULO 4 – CONCENTRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E FLUXO DE DEPOSIÇÃO SECA ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO EM SALVADOR

4.1 – INTRODUÇÃO

Como dito anteriormente, o material particulado representa um importante papel na química da atmosfera e na saúde humana. A interação das partículas com a luz do sol interfere na luminosidade local e na temperatura, afetando desse modo o clima local. Assim, dependendo do seu tamanho, partículas podem fixar-se em diferentes regiões do sistema respiratório humano. Alguns estudos epidemiológicos relacionam a exposição diária ao material particulado com o acréscimo da incidência de morte prematura, de asma crônica, no aumento no número de atendimento nos hospitais e problemas respiratórios em crianças^{1,2,3,4}.

A constituição do material particulado atmosférico pode variar de lugar para lugar e suas fontes são numerosas, podendo ser de origem natural, como o pólen proveniente de vegetais, ou de origem antrópicas, como o manejo de resíduos de petróleo, produção de energia, queima de lixo, emissões veiculares e queimadas na agricultura.

A descarga de veículos contém no aerossol partículas carbonáceas que estão associadas a uma mistura de compostos. Especial atenção tem sido dada a partículas emitidas por máquinas a diesel devido aos numerosos estudos *in vivo* e *in vitro*, estabelecendo seus aspectos adversos na saúde humana^{5,6,7}. Um grande número de espécies orgânicas e inorgânicas associadas com as partículas de descarga diesel, incluindo partículas orgânicas mono e polifuncionais resultantes de mecanismos de conversão gás-partícula, hidrocarbonetos com alta massa molar, como os PAH e seus oxí e nitro-derivados, são de particular interesse^{4, 6,8,9}.

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) geralmente são formados durante a combustão incompleta ou pirólise de material orgânico contendo carbono e hidrogênio. PAH são poluentes onipresentes e abundantes que são emitidos por fontes naturais e antrópicas e podem estar presentes na

atmosfera, hidrosfera e litosfera. A ampla ocorrência dos PAH é devido à formação a partir da combustão incompleta do material petrogênico como a gasolina, óleo, carvão e madeira^{2,10,11,12,13,14,15,16} bem como queima de biomassa para trabalhos em agricultura¹⁷. Em ambiente urbano as emissões de motores a diesel e gasolina são importantes fontes de PAH. Em estradas de rodagem as concentrações de PAH são fortemente influenciadas por emissões de veículos pesados a diesel¹⁸.

Os PAH oriundos de motores de exaustão incluem combustível não queimado, óleo lubrificante e pirosíntese a partir de aromáticos de baixa massa molar. A produção de PAH por pirólise é um processo complexo que depende de variáveis como a temperatura e pressão. A altas temperaturas e condições anaeróbicas, uma mistura de PAH de baixa massa molar é predominantemente produzida, enquanto que em baixas temperaturas predominam PAH metil e alquil substituídos¹⁹. Em geral o perfil dos PAH é regido por compostos de alta massa molar com 3 ou mais anéis condensados, entretanto compostos com 1, 2 ou 3 anéis são predominantes em misturas de combustíveis fósseis²⁰.

Os PAH são considerados como poluentes prioritários pela US EPA e pela Comunidade Européia. Enquanto no Brasil não existe padrão para concentração no ar, o Painel Governamental da Qualidade Padrão do Ar do Reino Unido considera que o padrão de qualidade do ar para benzo(a)pireno é de 0,25 ng m⁻³, para ser alcançado em dezembro de 2010 (<http://airquality.co.uk/archive/standards.php#std>). Podemos mencionar que só os PAH encontrados em atmosferas urbanas ao lado de túneis de rodovias, apresentam-se principalmente na faixa de tamanho respirável na fração de partículas ultrafinas^{8, 21, 22, 23, 24,25}.

O objetivo deste estudo é determinar a concentração atmosférica e o perfil dos 16 PAH prioritários da US EPA na fase particulada presentes nos 3 sítios previamente estudados, que são: I) uma estação de ônibus, fortemente impactada por veículos pesados movidos a diesel e que tem sido caracterizada por alcanos e PAH de alta massa molar^{26,27} II) um porto impactado por movimento de mercadorias incluindo minérios de metais, substâncias químicas e que está próximo a um centro industrial III) uma ilha, local que não é impactado por veículos, onde se praticam atividades

artesanais e de pesca como meio de subsistência, mas que se localizam próximo ao porto mencionado no item (II).

4.2 – EXPERIMENTAL

4.2.1 – Metodologia de amostragem.

A metodologia de amostragem está descrita no capítulo 3, item 3.2.

4.2.2 – Preparação de amostra e análise por GC-MS

A extração dos PAH a partir dos filtros foi feita de acordo com o método desenvolvido por Pereira e outros²⁶. Resumidamente: uma seção de cada filtro de 47 mm de diâmetro (17,34 cm²) foi cortada e usada para análise de PAH, de acordo com o seguinte procedimento: os pequenos de filtro foram colocados em um frasco âmbar de 10mL e adicionado 4mL da mistura acetonitrila/diclorometano 3:1 (os reagentes foram de grau cromatográficos e espectroscópico da J.T. Baker, USA) e então extraído por 10 min usando ultrasonicação. O extrato foi filtrado através de um filtro de 13 mm de diâmetro contendo uma membrana PTFE (Millex, Millipore, Bedford, USA) com poros de 0,22µm de diâmetro. Do extrato resultante, foi retirada uma alíquota de 1ml, evaporada até a secura em fluxo de N₂ e redissolvida em 100µL de acetonitrila sendo injetado 1µL no sistema GC-MS.

Análises por GC-MS, no modo SIM (Monitoramento Seletivo de Íons), foram realizadas como descritas por Lopes e outros²⁸. Um sistema GC-MS, com amostrador automático AOC-20i (Shimadzu, Japão), uma coluna CG Elite5MS (30m de comprimento x 0,25mm diâmetro. x 0,25 (microm de espessura do filme) (Perkin Elmer, USA) com programação de temperatura a seguir: (I) 70°C (2min) → 200°C (30°C.min⁻¹) → 200°C (5min) → 300° C (5,0°C.min⁻¹) → 300°C (1,67min) em um total de 33 minutos de corrida; (II) temperatura do injetor: 310°C e modo de injeção splitless; (III) linha de transferência: 280°C; (IV) fonte de íons: 250°C, e (V) energia de impacto de elétron: 70 eV, limite de detecção e identificação de cada PAH foi encontrado através dos dois íons mais abundantes: Naftalenos (NAF)-128, 102; acenaltaleno (ACI)-152, 76; acenafteno (ACE)-153, 76; fluoreno (FLU)-166, 82; fenantreno (FEN)-178, 152; antraceno (ANT)-178, 89; fluoranteno (FLT)-202, 101; pireno (PIR)-202, 101; benzo[a]antraceno (BaA)-228, 114; criseno (CRI)-228, 113; benzo[b]fluoranteno (BbF)-252, 126; benzo[k]fluoranteno

(BkF)-252, 126; benzo[a]pireno (BaP)-252, 126; indeno[1,2,3-c,d]pireno (IND)-276, 138; dibenzo[a,h]antraceno (DBA)-278, 139; benzo[g,h,i]perileno (BgP)-276, 139. A quantificação foi realizada através de curvas de calibração externas para cada PAH que foi construída com a injeção de padrões para oito diferentes concentrações. As propriedades dos PAH medidos são listados na Tabela 11. Os limites de detecção (LD) foram compreendidos na faixa de 3-8 pg m⁻³ e limite de quantificação (LQ) na faixa de 9-24 pg m⁻³ para FEN e IND, respectivamente.

TABELA 11. Propriedades físicas de HPA considerados prioritários pela U.S. EPA

NOME, ABREVIATURA (MASSA MOLAR)	P. F. (°C)	P.E. (°C)	Pv. (mmHg)	s./água* ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Feth
Naftaleno NAF (128,19)	80,50	218,0	$7,8 \times 10^{-2}$	31.300	0,001
Acenaftileno ACI (152,20)	92	265 a 275	-	-	0,001
Acenafteno ACE (154,21)	96,20	277,5	-	3.930	0,001
Fluoreno FLU (166,22)	116	295	$6,0 \times 10^{-4}$	1.980	0,001
Fenantreno FEN (178,23)	101	339	$1,2 \times 10^{-4}$	1.290	0,001
Antraceno ANT (178,23)	216,2	340	$6,0 \times 10^{-6}$	73,0	0,01
Fluoranteno FLT (202,26)	111	375	$9,2 \times 10^{-6}$	260	0,16
Pireno PIR (202,26)	156	360	$4,5 \times 10^{-6}$	135	0,004
Benzo[a]antraceno BaA (228,29)	160	435	-	14,0	0,09
Criseno CRI (228,29)	255	448	$8,5 \times 10^{-9}$	2,0	0,023
Benzo[b]fluoranteno BbF (252,32)	168	481	-	1,2	0,107
Benzo[k]fluoranteno BkF (252,32)	217	481	-	0,76	0,073
Benzo[a]pireno BaP (252,32)	175	495	$5,6 \times 10^{-9}$	3,8	1,00
Indeno[1,2,3-c,d]pireno IND (276,34)	163	-	-	62,0	0,114
Dibenz[a,h]antraceno DBA (278,35)	267	524	-	0,5**	1,57
Benzo[g,h,i]perileno BgP (276,34)	277	525	-	0,26	0,013

Numeração de anéis baseada nas recomendações da IUPAC; * solubilidade a 25 °C; ** solubilidade a 27 °C.

Feth é o fator de equivalência toxicológica em humanos. UNEP, 1998.

4.2.2.1 – Análise qualitativa por GC-MS

No modo TIM (Monitoramento de Íons Totais):

A análise qualitativa foi realizada no modo TIM, com varredura de massas de 45 a 350 u.m.a., pela injeção de 1 µm de solução contendo os 16 PAH em solução de acetonitrila, ou extratos de material particulado atmosférico em mistura de acetonitrila e diclorometano (3:1).

A identificação dos 16 PAH foi feita pelos seguintes parâmetros:

- Comparando-se os espectros de massas dos analitos nas amostras com os espectros do banco de dados do sistema GC-MS (NIST 147).
- Comparando-se o tempo de retenção e a ordem de eluição dos analitos das amostras com os dados da literatura.
- Comparando-se o tempo de retenção e a ordem de eluição dos analitos das amostras com uma solução padrão de referência.

No modo SIM (Monitoramento Seletivo de Íons):

A identificação dos PAH no modo SIM foi feita pelos seguintes parâmetros: comparação entre os tempos de retenção dos PAH de uma solução padrão de referência com os t_R dos analitos das amostras, comparação entre os íons base e de referência dos PAH da solução padrão de referência, e os analitos das amostras.

4.2.2.2 – Análise quantitativa por GC-MS

Os filtros de fibra de quartzo usados na coleta foram mantidos em dessecador contendo sílica gel granulada sob vácuo durante 24 horas. Pesados e após coleta mantidos por mais 24 horas nas mesmas condições anteriores para estabelecer o equilíbrio de umidade. A diferença de massa nas pesagens é a massa do material particulado atmosférico, ou seja, o ganho líquido de material particulado no filtro .

O volume de ar amostrado, foi corrigido para as condições padrão 298 K e 760mmHg, (que são as condições de referência do CONAMA e US EPA), em função da vazão e do tempo de amostragem em minutos.

A concentração de partículas em suspensão no ambiente foi determinada dividindo-se a massa coletada pelo volume de ar expressa em microgramas por metro cúbico. Veja a equação a seguir.

$$PM = 10^6 (M_i / V_p) \text{ onde:}$$

PM = concentração de partícula em suspensão ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$);

M_i = ganho líquido de massa no filtro durante a amostragem (g);

V_p = volume de ar amostrado (m^3);

10^6 = fator de conversão ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$);

Mas $V_p = Q_p \cdot (t)$

Onde:

Q_p = vazão média do amostrador corrigida para as condições padrão em $\text{m}^3 \text{min}^{-1}$

t = tempo de amostragem (min).

Mais informações sobre os cálculos para determinação da concentração de material particulado na atmosfera podem ser obtidas no anexo , após o capítulo 5, nos formulários de campo.

A quantificação dos PAH foi realizada empregando-se o método de padronização externa. As curvas analíticas dos padrões dos 16 PAH, em acetonitrila, foram obtidas diretamente no programa do equipamento de GC-MS (Lab Solutions), registrando-se a área do pico versus concentração. Foram construídas curvas nas concentrações de 1 a $10 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, de 5 a $400 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ e de 50 a $2000 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$. Para efeito de comparação e conferência de informações, foram construídas curvas em planilha do Microsoft Excel TM, após exportação dos dados de área e altura de picos.

As análises quantitativas foram realizadas no modo SIM, efetuando-se a injeção de 1,0 uL das amostras (extratos concentrados) e, na seqüência, pela injeção de padrões em, no mínimo, 3 concentrações distintas, para verificação dos fatores de resposta e validação da curva analítica previamente construída. Os resultados são obtidos diretamente em concentração de PAH ou massa dos analitos por volume do extrato da amostra.

Na Figura 16 se encontra um cromatograma GC-MS no modo TIM, referente a separação dos 16 PAH em uma solução padrão de referência de 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

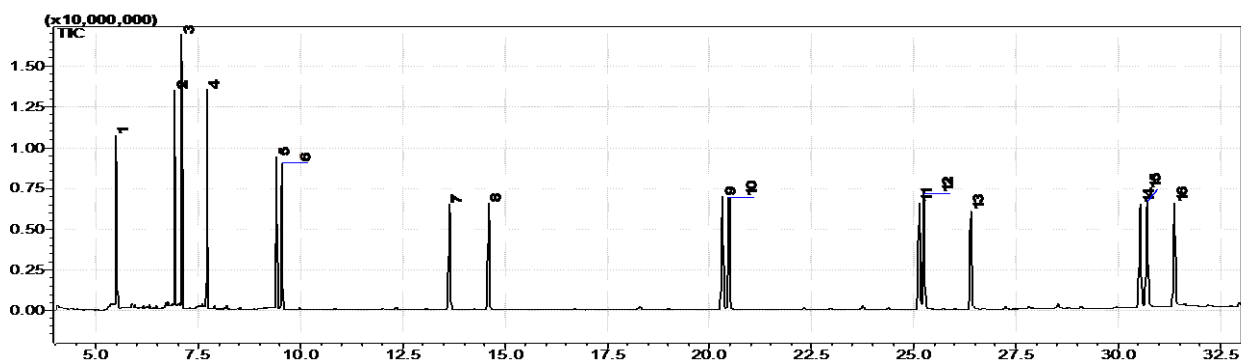


Figura 16 – Cromatograma (GC-MS modo TIM).

Soluções padrão: 5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ dos 16 PAH; (Coluna Elite-5 MS, 30 m x 0,25 mm diâmetro da partícula x 0,25 μm de espessura do filme; Identificação dos picos: 1- naftaleno; 2- acenaftileno; 3- acenafteno; 4 - fluoreno; 5- fenantreno; 6 - antraceno; 7 - fluoranteno; 8 - pireno; 9 - benzo(a)antraceno; 10 - criseno; 11 - benzo[b]fluoranteno; 12 - benzo(k)fluoranteno; 13 - benzo(a)pireno; 14 – indeno(1,2,3-cd)pireno; 15 – dibenz(ah)antraceno; 16 – benzo(ghi)perileno.

Condições cromatográficas: I) injetor. 310°C, II) modo de injeção: splitless; III) forno: 70°C (2 min) → 200 °C (30 °C.min⁻¹) → 200 °C (5 min) → 300 °C (1,67 °C.min⁻¹) 300 °C (5 min); IV) linha de transferência: 280 °C; V) fonte de íons: 250 °C; VI) energia de impacto: 70 eV.

Na Figura 17 Cromatograma obtido no modo SIM, referente à separação dos 16 PAH contidos em uma solução padrão de 400 ng.ml⁻¹.

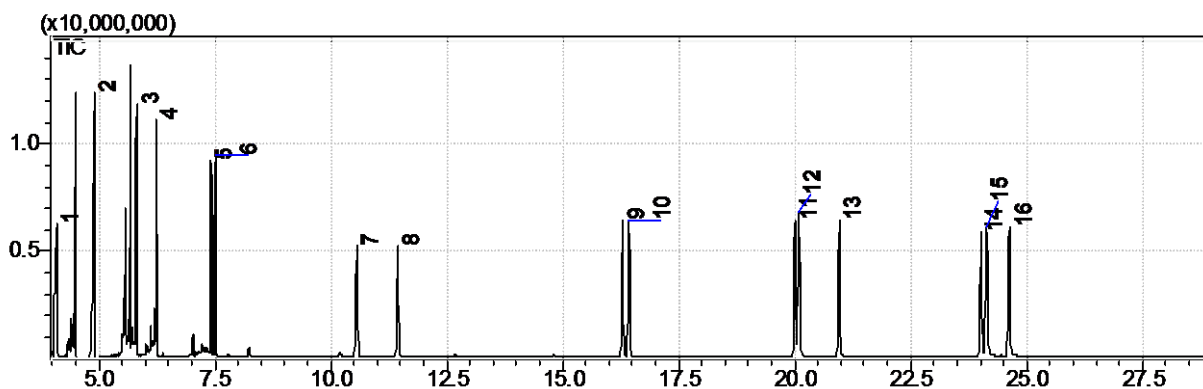


Figura 17 – Cromatograma (GC-MS modo SIM).

Volume injetado: 1 µL de uma solução padrão com 16 PAH, na concentração de 400 ng.mL⁻¹. Identificação dos picos: 1 - naftaleno; 2- acenaftileno; 3 - acenafteno; 4 – fluoreno; 5 - fenantreno; 6 - antraceno; 7 - fluoranteno; 8 - pireno; 9 - benzo(a)antraceno; 10 - criseno; 11 - benzo(b)fluoranteno; 12 - benzo(k)fluoranteno; 13 - benzo(a)pireno; 14 - indeno(1,2,3-cd)pireno; 15 - dibenz(ah)antraceno 16 - benzo(ghi)perileno.

Condições cromatográficas: I) *injetor*. 310 °C, II) *modo de injeção*: splitless; III) tempo de amostragem: 0,8 min; IV) *forno*: 70 °C (2min) → 200 °C (30 °C.min⁻¹) → 200 °C (5 min) → 300 °C (1,67 °C.min⁻¹) 300 °C (5 min); V) *linha de transferência*: 280 °C; VI) *fonte de íons*: 250 °C; VII) energia de impacto: 70 eV.

4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como discutido no capítulo 3, o porto de Aratu foi o sítio com dois locais de amostragem. Aratu#1 e Aratu#2, com TSP e PM₁₀ coletados nos dois locais para saber se seria possível considera-los similares ou ao pelo teste F²². Eles foram considerados estatisticamente diferentes e então discutidos separadamente, assim Aratu#1 e Aratu#2 foram comparados em função de terem sido amostrados separadamente.

A tabela 12 mostra as concentrações de PAH (em ng m⁻³) associados ao material particulado e algumas informações estatísticas relativas ao TSP e PM₁₀ (em µg m⁻³) da estação de ônibus da Lapa, porto de Aratu e Bananeira. Todos os PAH prioritários foram identificados nas amostrados quatro sítios neste estudo. Em todos os sítios foi observado que os PAH de alta massa molar e baixa pressão de vapor (com 4 a 6 anéis benzênicos, nominalmente: BaA, CRI,

BbF, BaP, IND, DBA e BgP) com grande concentração na fase particulada e outros de 2 a 3 anéis, como NAF, ACI, ACE e FLU, que aparecem em baixas concentrações. Estes últimos PAH estão principalmente na fase gasosa, pois apresentam baixa massa molar e alta pressão de vapor. Assim, considerando todos os dias de amostragem, BbF (variou de 0,140 a 6,850 ng m⁻³) é o PAH com a mais alta concentração de todos os lugares, exceto a estação da lapa, onde o CRI (variou de 0,0348 a 8,640 ng m⁻³) apresentou a maior concentração. Nestes sítios em média o Σ PAH ocorrem para 0,005% e 0,012% de massa TSP para o Porto de Aratu e vila de Bananeira, respectivamente, e Σ PAH foi 0,008% e 0,011% de massa de PM₁₀. para o porto de Aratu e estação de ônibus da Lapa, respectivamente.

Tabela 12 - Resumo estatístico das concentrações TSP e PM₁₀ dos PAH em Aratu, Bananeira e Estação de ônibus da Lapa

Site		PAH / (ng m ⁻³)															PM (µg m ⁻³) ^a		
		NAP	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CRY	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BgP	TSP	PM ₁₀
Aratu#1 TSP (n=7)	Mean	0.112	0.036	0.054	0.045	0.150	0.048	0.295	0.336	0.417	0.871	3.24	1.10	1.05	1.37	0.521	1.45	182	
	SD	0.040	0.008	0.029	0.004	0.062	0.009	0.212	0.223	0.452	0.606	2.41	0.867	0.943	1.07	0.471	1.15	87.7	
	Max	0.146	0.049	0.105	0.050	0.252	0.064	0.676	0.710	1.41	1.94	6.37	2.35	2.78	3.02	1.40	3.05	106	
	Min	0.032	0.026	nd*	0.037	0.079	0.038	0.147	0.165	0.158	0.352	1.03	0.351	0.261	0.298	0.117	0.342	354	
Aratu #2 TSP (n=8)	Mean	0.095	0.030	0.027	0.040	0.142	0.056	0.164	0.174	0.243	0.561	1.82	0.701	0.599	0.879	0.298	0.992	169	
	SD	0.035	0.004	0.016	0.004	0.042	0.021	0.095	0.085	0.189	0.561	1.58	0.663	0.490	0.730	0.264	0.857	46.4	
	Max	0.142	0.035	0.050	0.045	0.201	0.103	0.339	0.328	0.653	1.79	5.23	2.17	1.63	2.28	0.879	2.72	95.9	
	Min	0.034	0.023	nd	0.033	0.075	0.043	0.073	0.077	0.092	0.168	0.479	0.195	0.189	0.280	0.108	0.348	223	
Aratu#1 PM ₁₀ (n=7)	Mean	0.083	0.029	0.017	0.039	0.115	0.044	0.241	0.241	0.332	0.649	2.23	0.879	0.705	0.869	0.310	0.961	64.6	
	SD	0.033	0.007	0.002	0.004	0.045	0.009	0.219	0.191	0.398	0.549	1.87	0.819	0.655	0.716	0.258	0.806	30.1	
	Max	0.118	0.042	0.019	0.046	0.209	0.061	0.679	0.545	1.21	1.75	4.85	2.16	1.88	1.89	0.685	1.96	44.2	
	Min	0.018	0.022	nd	nd	0.083	0.036	0.089	0.084	0.109	0.159	0.399	0.181	0.178	0.182	0.103	0.184	123	
Aratu#2 PM ₁₀ (n=8)	Mean	0.063	0.026	0.023	0.032	0.067	0.047	0.090	0.103	0.123	0.245	0.823	0.307	0.281	0.421	0.153	0.471	71.7	
	SD	0.030	0.005	0.015	0.003	0.018	0.023	0.042	0.023	0.033	0.098	0.490	0.140	0.171	0.277	0.055	0.259	13.9	
	Max	0.095	0.035	0.049	0.035	0.090	0.093	0.160	0.121	0.169	0.352	1.72	0.584	0.565	0.880	0.230	0.828	49.2	
	Min	Nd	0.022	nd	nd	0.047	0.032	0.040	0.074	0.075	0.128	0.253	0.184	0.094	0.170	0.074	0.178	88.2	
Bananeira TSP (n=15)	Mean	0.067	0.030	0.018	0.028	0.099	0.046	0.224	0.239	0.312	0.591	1.62	0.726	0.636	0.593	0.292	0.724	36.1	
	SD	0.024	0.014	0.020	0.014	0.033	0.038	0.129	0.111	0.197	0.396	1.02	0.499	0.398	0.277	0.186	0.469	10.1	
	Max	0.113	0.059	0.058	0.072	0.148	0.172	0.449	0.439	0.619	1.33	2.92	1.54	1.16	0.911	0.587	1.35	16.9	
	Min	Nd	0.015	nd	nd	0.053	0.022	0.051	0.064	0.051	0.075	0.140	0.074	0.081	0.114	nd	0.093	54.5	
Lapa Station PM ₁₀ (n=36)	Mean	0.289	0.066	0.110	0.130	0.795	0.189	0.732	1.32	1.00	2.625	1.30	0.487	1.047	0.728	0.356	1.056	112	
	SD	0.139	0.047	0.089	0.120	0.342	0.169	0.381	0.674	0.537	1.96	1.20	0.427	0.757	0.620	0.148	1.037	68.9	
	Max	0.762	0.178	0.460	0.745	1.617	0.829	1.55	2.74	2.27	8.64	6.85	2.44	3.48	2.88	0.705	4.45	30.9	
	Min	0.062	nd	nd	nd	0.307	0.071	0.141	0.259	0.258	0.348	0.360	0.108	0.327	nd	nd	0.243	393	

A Tabela 12 mostra o conteúdo do material particulado para cada PAH. O Σ (em $\mu\text{g m}^{-3}$) foi: 61,2; 38,1; 113,7; 39,2; 118,6 e 112,6 para Aratu#1 TSP; Aratu#2 TSP; Aratu#1 MP_{10} ; Aratu#2 MP_{10} , Bananeira e Estação da Lapa respectivamente. Considerando que a Estação da Lapa é o sítio mais impactado de todos, seguida por Bananeira que, inicialmente, entendíamos como um lugar pouco contaminado por ser remoto, mas apresentou um alto conteúdo de PAH no material particulado (seguido de Aratu#1 MP_{10}). Isto sugere que existe uma fonte de emissão importante próximo de bananeira e do porto de Aratu. Esta fonte pode ser o Centro Industrial de Aratu (CIA) e/ou a planta siderúrgica Rio Doce Manganês (RDM), não muito distante destes sítios.

A depender do regime de ventos pode haver contribuição também da refinaria da Petrobrás, localizada em Mataripe. Contribuições de espécies carcinogênicas (BaA, BbF, BkF, BaP, DBA e IND) para o conteúdo de PAH (em $\mu\text{g m}^{-3}$) foram 42,4; 25,4; 78,2; 25,2; 79,4 e 45,3 para Aratu#1 TSP; Aratu#2 TSP; Aratu#1 PM_{10} ; Aratu#2 PM_{10} , Bananeiras e Estação da Lapa, respectivamente.

A Figura 18 mostra a contribuição relativa dos PAH carcinogênicos (BbF, BkF e BaP são os maiores constituintes) e não carcinogênicos (BgP, CRI e PIR são os maiores contribuintes). Em todos os sítios, os PAH são de maior contribuição em massa no PMA, o que pode evidenciar sérios problemas para saúde. Entretanto, é necessário considerar que qualquer derivado nitro ou oxi-PAH pode ser gerado a partir de espécies não carcinogênicas e que são mais danosas à saúde. Apesar disso, os níveis de concentração de PAH associados as partículas atmosféricas em Salvador são comparativamente mais baixos que as faixas de concentração de PAH reportadas para regiões poluídas. Por exemplo, na China o $\Sigma\text{PAH TSP}$ está na faixa de 10,7 a 772,0 ng m^{-3} ²⁹, o que representa níveis de concentrações 1-3 ordens de grandeza maior que Salvador, assim como na Coreia do Sul (faixa de 22,9 a 410,0 ng m^{-3})³⁰ que mostra ordens de grandeza de 1 a 2 mais elevadas que Salvador.

Figura 18 - Contribuição % de cada PAH, e espécies carcinogênicas, na massa total, para cada sítio.

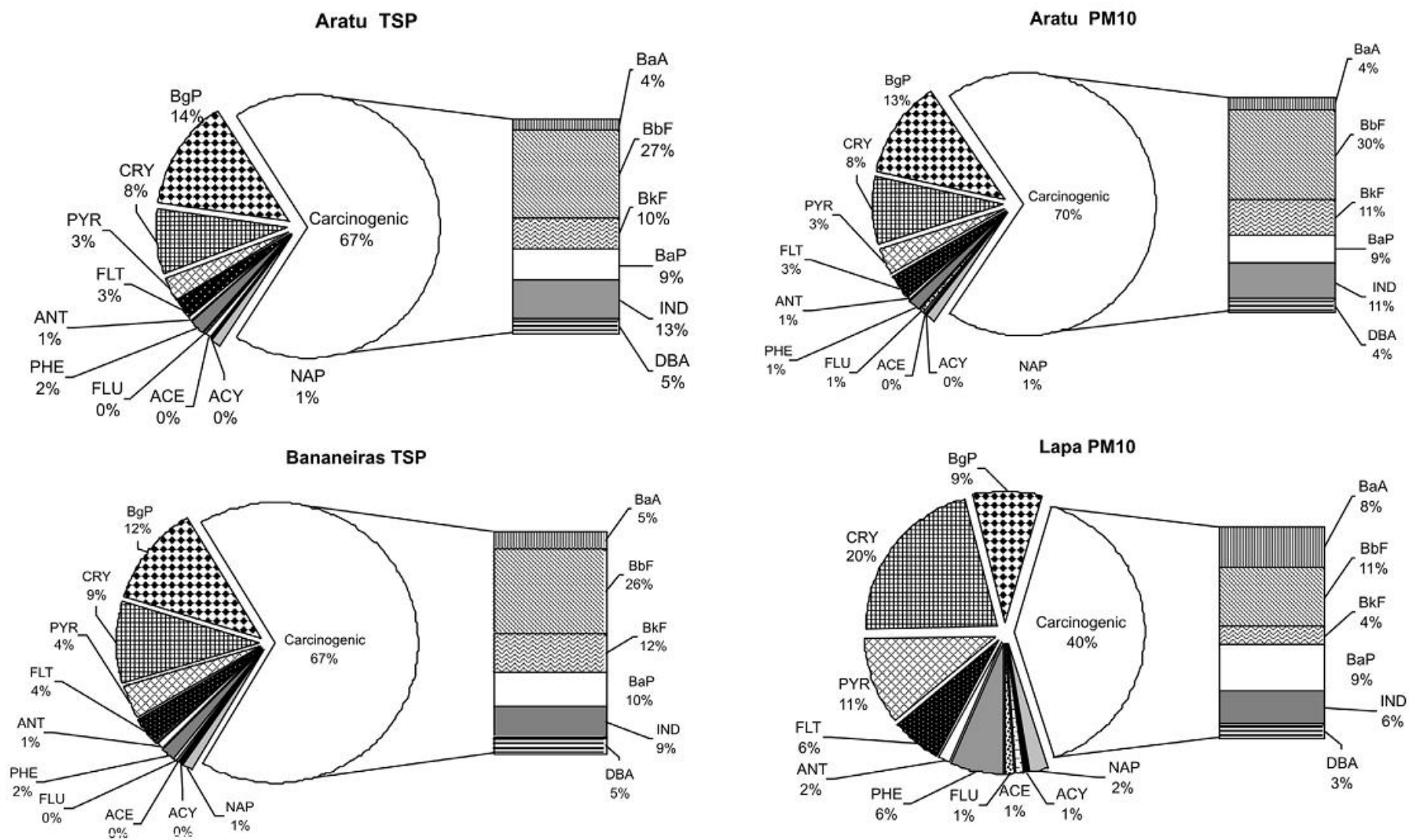


Tabela 13 - Conteúdo de PM coletado nos sítios (unidades em $\mu\text{g g}^{-1}$).

Sítios →	Aratu#1	Aratu#2	Aratu#1	Aratu#2	Bananeira	Lapa
PAH ↓	PTS	PTS	PM₁₀	PM₁₀	PTS	PM₁₀
NAF	0,6	0,5	1,2	0,8	1,3	2,7
ACI	0,2	-	0,4	0,3	0,6	0,6
ACE	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	1,0
FLU	0,3	0,2	0,6	0,4	0,5	1,2
FEN	0,8	0,8	1,7	0,8	1,9	1,7
ANT	0,3	0,3	0,6	0,6	0,9	1,7
FLT	1,6	0,9	3,5	1,1	4,3	6,7
PIR	1,9	1,0	3,5	1,2	4,5	1,2
BaA	2,3	1,4	4,9	1,5	5,9	9,2
CRI	4,8	3,1	9,5	2,9	11	24
BbF	18	10	33	9,8	31	12
BkF	6,1	3,9	13	3,7	14	4,5
BaP	5,8	3,3	10	3,4	12	9,6
IND	7,6	4,9	13	5,0	11	6,7
DBA	2,9	1,7	4,5	1,8	5,6	3,3
BgP	8,0	5,5	14	5,6	14	9,7

O nível de concentração de PM_{10} para a estação da Lapa nos dias amostrados está na Figura 19, que também são concordantes com os períodos amostrados na Figura 20. Como a circulação de ônibus coletivos e de pessoas pela região metropolitana de Salvador é mais intensa em torno de 13:00 até 20:00 horas,

de segunda-feira a sexta-feira, altos níveis de PAH associados ao material particulado atmosférico são atingidos durante esse período devido à combustão contínua de diesel em motores de veículos pesados e ressuspensão de partículas por causa do tráfego.

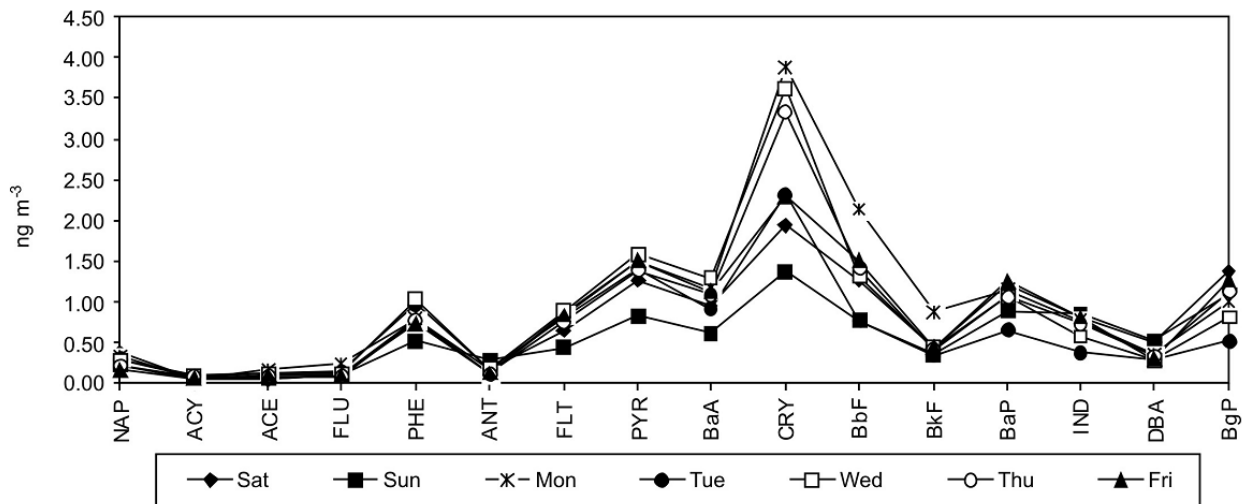


Figura 19 - Comparação de médias de concentrações de PAH, associado ao PM₁₀ em dias diferentes (cada dia representa no mínimo 3 valores) na Estação de ônibus da Lapa.

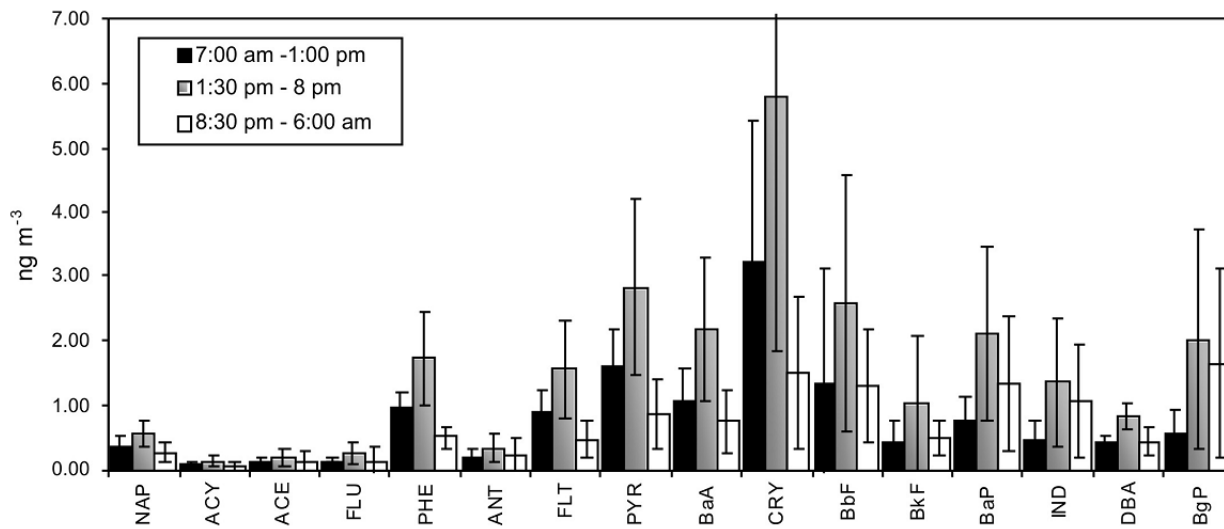


Figura 20 - Contribuição de acordo com o período do dia, para concentrações de PAH associado ao PM₁₀ na Estação de ônibus da Lapa.

4.4 - ESTUDO ESTATÍSTICO.

Em geral, espécies mais leves ou espécies mais pesadas são correlacionadas entre si para representar similaridades ou dissimilaridades de suas propriedades físicas, ou singularidades das fontes de cada sítio. Alguns PAH podem ser usados como traçadores. Foi relatado que ACE, FLT, PIR e CRI são espécies predominantes nas emissões a diesel, enquanto que ANT, BgP, BkF, PIR e BaP são emitidos predominantemente por combustão de motores a gasolina; ACE representa emissões de fontes estacionárias industriais e BaA é traçador da combustão do gás natural^{31,32}.

De acordo com Vasconcelos e colaboradores³⁷, BaA é o provável traçador da emissão veicular do diesel e IND, PBA e BgP são originados da combustão do carvão e do querosene. Entretanto, Montelay-Massei e colaboradores³² relatam FLU como traçador na combustão do carvão e NAF, ACE, ACI, FLU e ANT como traçador em refinaria de petróleo. Harrison e colaboradores³³ reportam ANT, FEN, BaP e BgP para produção de coque; FEN, FLT e especialmente FLT e PIR para queima de óleo. Os PAH relatados como traçadores de cozinha são BbF, BkF, DBA, PIR, FLT, CRY, NAP e ACE³⁴ e como queima de cigarro são BbF, BkF, BaP, DBA, IND e BgP^{35,36,37}. Como é fácil observar, existe uma grande superposição de traçadores para as fontes, o que gera uma grande dificuldade de interpretação. Aqui, associa-se ao PAH a denominação de “traçador da fonte” para Correlação de Pearson (Tabela 14), Análise de Componentes Principais (Figura 21), Análise de Cluster (Figura 22) e Razão Diagnóstico (Tabela 15) de forma a propor um PAH para cada sítio.

Então considerando a correlação de Pearson estabelece-se primeiramente que Aratu#1 e Aratu#2 têm mostrado dois grupos de correlação: Moderando a fonte entre NAF, ACE, FLU, FEN e ANT ($0,44 < r < 0,85$) que pode ser representativa de emissão industrial e/ou refinaria de petróleo, do CIA ou do Complexo industrial de Camaçari; e correlação para FLT, PIR, BaA, CRI, BbF,

BkF, BaP, IND, DBA e BbP ($0,80 < r < 1,0$) que pode representar, ambos, emissão de gasolina ou diesel ACI; IND e BgP ($r > 0,81$) bem como correlacionada em Aratu#1 TSP somente.

Tabela 14 - Correlação de Pearson de PAH, para todos os sítios (valores com 95% de limite de confiança estão em negrito).

	NAP	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CRY	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BgP	NAP	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CRY	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BgP										
Aratu #1 TSP																	Aratu #1 PM10																									
NAP	1,0																	1,0																								
ACY	-0,39	1,0																0,09	1,0																							
ACE	0,30	-0,15	1,0															0,99	-0,77	1,0																						
FLU	0,85	-0,61	-0,21	1,0														0,22	0,51	-1,0	1,0																					
PHE	0,50	-0,19	0,41	0,52	1,0													0,12	0,51	-0,74	0,97	1,0																				
ANT	0,44	-0,05	0,23	0,46	0,97	1,0												0,18	0,60	-0,79	0,97	0,98	1,0																			
FLT	0,38	0,20	-0,10	0,43	0,69	0,83	1,0											0,09	0,65	-0,90	0,97	0,95	0,95	1,0																		
PYR	0,40	0,26	-0,08	0,41	0,68	0,82	0,99	1,0										0,19	0,82	-0,91	0,89	0,85	0,89	0,95	1,0																	
BaA	0,21	0,09	0,07	0,42	0,74	0,83	0,91	0,88	1,0									-0,06	0,43	-0,89	0,94	0,95	0,92	0,96	0,83	1,0																
CRY	0,05	0,46	-0,16	0,19	0,52	0,69	0,92	0,92	0,90	1,0								-0,15	0,60	-0,85	0,87	0,90	0,86	0,95	0,88	0,95	1,0															
BbF	-0,07	-0,07	-0,22	-0,02	0,30	0,50	0,81	0,83	0,74	0,95	1,0							-0,08	0,83	-0,93	0,72	0,70	0,71	0,86	0,93	0,76	0,89	1,0														
BkF	0,04	0,60	-0,20	0,08	0,40	0,60	0,89	0,90	0,80	0,97	0,99	1,0						0,04	0,84	-0,91	0,84	0,81	0,82	0,93	0,98	0,82	0,91	0,98	1,0													
BaP	0,13	0,42	-0,03	0,23	0,59	0,74	0,94	0,94	0,93	0,99	0,93	0,96	1,0					-0,03	0,75	-0,90	0,88	0,86	0,86	0,96	0,96	0,90	0,96	0,96	0,99	1,0												
IND	-0,43	0,81	-0,01	-0,36	0,15	0,31	0,52	0,54	0,59	0,80	0,93	0,82	0,77	1,0				-0,36	0,68	-0,89	0,60	0,63	0,59	0,77	0,78	0,73	0,89	0,94	0,88	0,90	1,0											
DBA	0,09	0,43	-0,02	0,21	0,58	0,74	0,92	0,92	0,93	0,99	0,93	0,95	1,00	0,79	1,0			-0,01	0,86	-0,89	0,79	0,76	0,77	0,89	0,96	0,78	0,90	0,99	0,99	0,97	0,91	0,98	1,0									
BgP	-0,34	0,85	-0,18	-0,32	0,13	0,32	0,60	0,63	0,58	0,84	0,95	0,90	0,80	0,97	0,82	1,0											-0,25	0,81	-0,91	0,60	0,61	0,60	0,77	0,84	0,68	0,86	0,98	0,93	0,91	0,98	0,95	1,0
Aratu #2 TSP																	Aratu #2 PM10																									
NAP	1,0																	1,0																								
ACY	0,81	1,0																0,82	1,0																							
ACE	0,68	0,59	1,0															0,74	0,92	1,0																						
FLU	0,79	0,93	0,41	1,0														1,00	0,84	0,75	1,0																					
PHE	0,77	0,98	0,62	0,93	1,0													0,98	0,85	0,63	1,0	1,0																				
ANT	-0,66	-0,71	-0,45	-0,55	-0,57	1,0												0,93	-0,35	-0,18	-0,72	-0,45	1,0																			
FLT	0,12	0,67	0,49	0,55	0,69	-0,37	1,0											-0,34	-0,04	-0,20	0,79	0,17	-0,63	1,0																		
PYR	0,27	0,76	0,71	0,65	0,78	-0,44	0,98	1,0										0,26	0,32	0,04	0,96	0,58	-0,46	0,82	1,0																	
BaA	0,12	0,68	0,35	0,58	0,72	-0,28	0,95	0,93	1,0								0,16	0,14	-0,23	0,76	0,47	-0,36	0,71	0,92	1,0																	
CRY	0,05	0,62	0,28	0,52	0,66	-0,24	0,93	0,91	0,99	1,0							0,02	0,04	-0,28	0,57	0,36	-0,38	0,81	0,93	0,98	1,0																
BbF	0,18	0,71	0,08	0,66	0,74	-0,29	0,89	0,89	0,98	0,98	1,0						0,08	0,12	-0,26	0,81	0,42	-0,36	0,69	0,90	0,99	0,97	1,0															
BkF	0,17	0,69	0,30	0,64	0,73	-0,25	0,88	0,89	0,98	0,98	1,0	1,0					0,13	0,14	-0,24	0,89	0,41	-0,26	0,63	0,87	0,98	0,96	0,99	1,0														
BaP	0,33	0,76	0,34	0,77	0,81	-0,26	0,81	0,85	0,93	0,91	0,97	0,97	1,0				0,26	0,29	-0,13	0,97	0,56	-0,33	0,57	0,87	0,96	0,91	0,98	0,98	0,98	1,0												
IND	0,38	0,75	0,10	0,84	0,81	-0,21	0,72	0,76	0,84	0,82	0,91	0,91	0,97	1,0			0,26	0,35	-0,06	0,82	0,55	-0,32	0,51	0,84	0,92	0,86	0,95	0,95	0,99	1,0												
DBA	0,23	0,72	0,57	0,67	0,78	-0,21	0,87	0,89	0,97	0,96	0,98	0,99	0,98	0,92	1,0											0,25	0,26	-0,11	0,98	0,52	-0,30	0,63	0,91	0,98	0,95	0,98	0,99	0,98	0,95	1,0		
BgP	0,31	0,74	0,06	0,80	0,80	-0,22	0,78	0,81	0,89	0,87	0,95	0,94	0,99	0,99	0,95	1,0											0,35	0,35	-0,05	1,0	0,62	-0,33	0,57	0,90	0,96	0,91	0,96	0,97	0,98	0,98	0,98	1,0

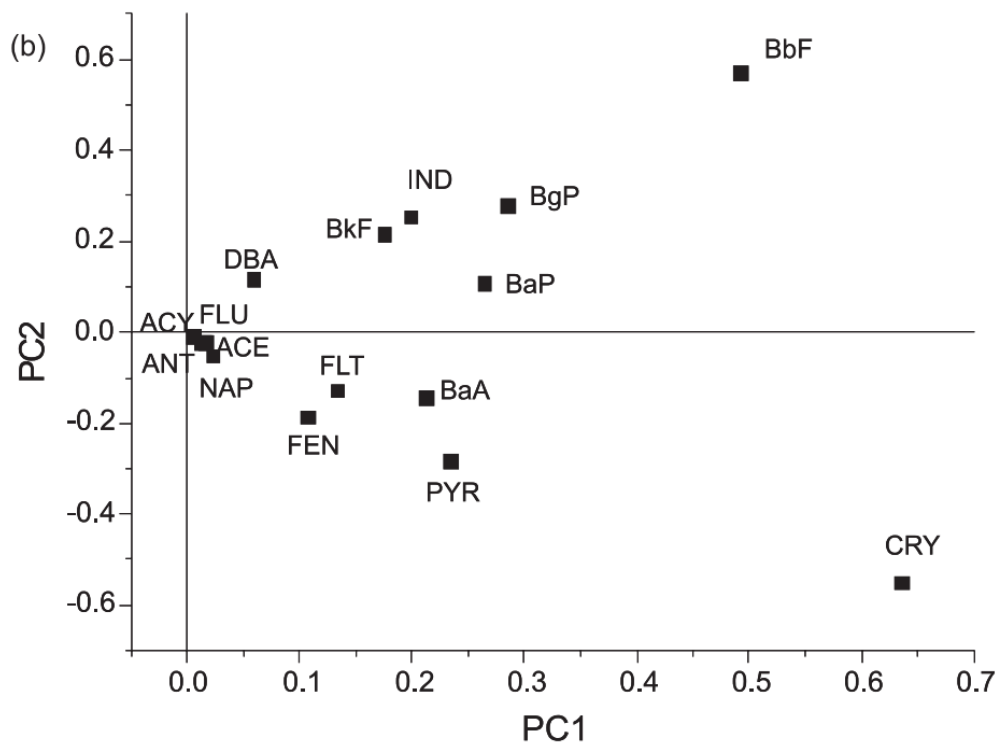
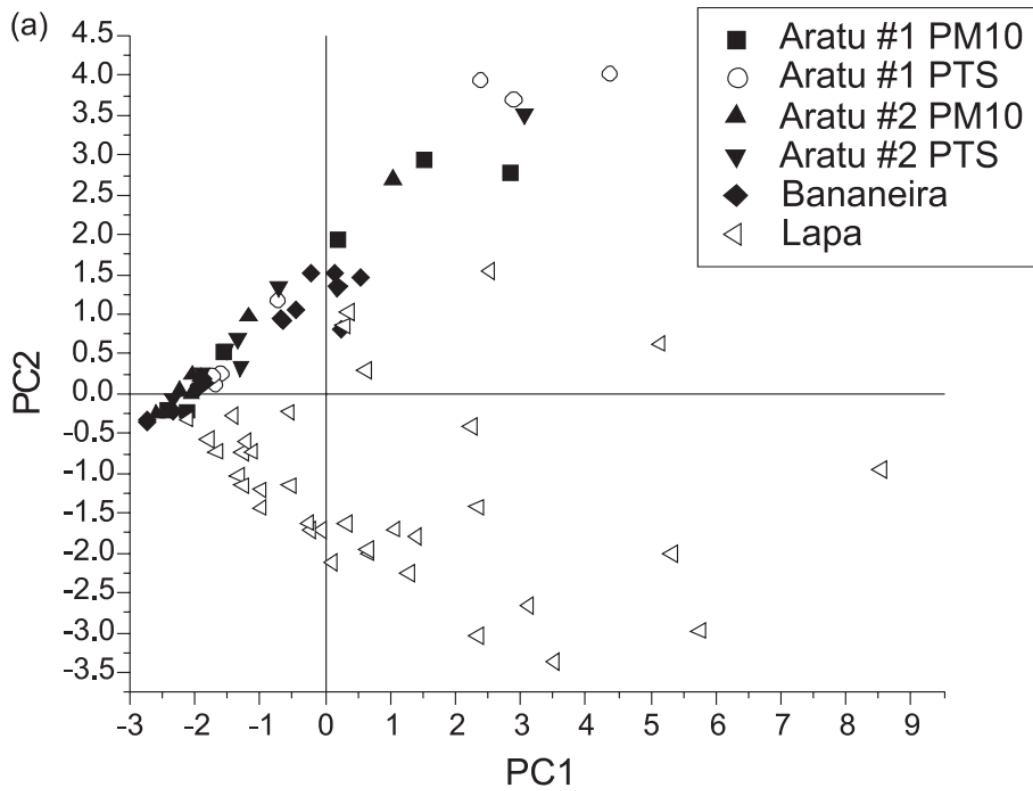


Figura 21 – PCA. (a) para sítios de amostragem, e (b) para PAH (limite de confiança de 95%, n=78).

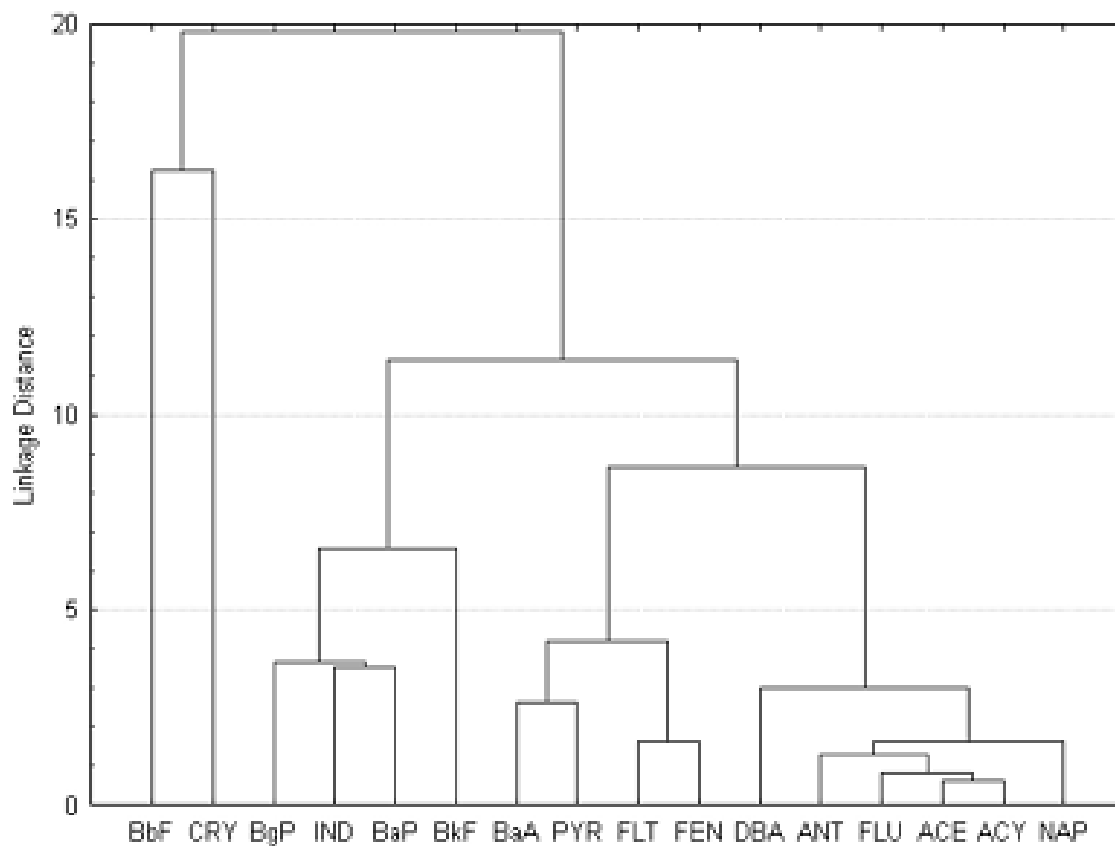


Figura 22 - Análise de Cluster para todos aos sítios de amostragem (limite de confiança de 95%, n=78). A expressão linkage distance na ordenada é a distância de ligação.

Tabela 15 - Razão diagnóstico de PAH para este estudo, e por diferentes fontes^a.

<i>SÍTIOS</i>	FLT/PIR	BbF+BkF / BgP	BgP / IND	BaP / BgP	BaA / CRI	PIR / BaP	FLT / (FLT+PIR)	BaA / (BaA+CRI)	IND / (IND+BgP)
Aratu #1 PTS ¹	0,88	3,0	1,1	0,72	0,48	0,32	0,47	0,32	0,49
Aratu #2 PTS ¹	0,94	2,5	1,1	0,60	0,43	0,29	0,49	0,30	0,47
Aratu #1 MP ₁₀ ¹	1,0	3,2	1,1	0,73	0,51	0,34	0,50	0,34	0,48
Aratu #2 MP ₁₀ ¹	0,87	2,4	1,1	0,60	0,50	0,37	0,47	0,33	0,47
Bananeira PTS	0,94	3,2	1,2	0,88	0,53	0,38	0,48	0,35	0,45
Estação de ônibus da Lapa MP ₁₀ ¹	0,55	1,7	1,5	1,0	0,38	1,3	0,36	0,28	0,4
FONTES REFERIDAS									
Veículos		0,20-1,72	1,0-2,7	0,3-0,78	0,63				
Exaustão de gasolina	<1,0	0,33	3,5-3,8	0,3-0,4	0,28-1,2	0,85	0,43	0,37	0,18
Exaustão de diesel		1,6	1,1-1,2	0,46-0,81	0,17-0,36	0,81		0,45	0,46
Combustão de madeira	1				0,93	0,71	0,56-0,67	0,48-0,54	0,58-0,69
Combustão de palha de arroz			1,67	2					0,64
Combustão de Carvão	1,4		1,1	0,9-6,6	1,0-1,2				
Forno de Carvão				5,1	0,7				
Incineradores				0,14-0,60					
Refinaria de petróleo				0,65-1,7					
Poeira domésticas		1,5-14,0							

Em segundo lugar, Aratu#2 TSP foi relacionada com as espécies mais voláteis NAF, ACE e FLU ($r > 0,59$). Aratu#1 e Aratu#2 PM_{10} apresentam o maior escore de Pearson e mais espécies de correlação com uma só espécie. Aqui, espécies pesadas (de maior massa molar) mostram uma melhor correlação entre elas (PIR, FLU, BaA, CRI, BbF, BkF, BaP, IND, DBA e BgP, com $0,84 < r < 0,99$). Neste sítio as correlações podem ser de novo representativas de emissões industriais e/ou refinaria e combustão de gasolina ou diesel.

Em terceiro lugar, Bananeira mostra dois distintos grupos de correlação, uma matriz com correlação fraca a moderado com NAF, ACI, ACE, FLU, FEN e ANT ($0,37 < r < 0,58$) refinaria de petróleo, combustão de madeira para aquecimento doméstico e produção de energia e outra correlação moderada a forte FLT, PIR, BaA, CRI, BbF, BkF, BaP, IND, DBA e BgP ($0,81 < r < 0,96$ descarga de diesel em embarcações).

Finalmente a correlação de Pearson para a Estação da Lapa tem mostrado os mais baixos valores de escore e um menor número de espécies envolvidas nas correlações de cada um dos sítios. Pode-se observar um maior número de fontes geradoras de PAH, o que reflete na maior dificuldade de correlacioná-las, desde que mais de uma fonte pode dar origem ao mesmo PAH. Neste sítio existem correlações de fraca a moderada entre NAP, ACI, ACE, FLU, FEN, FLT, PIR, e BaA ($0,15 < r < 0,84$) e também correlação moderada a forte entre FEN, FLT, PIR, CRI, BbF, BkF, BaP, IND, DBA e BgP ($0,51 < r < 0,99$) que corresponde a exaustão de motores a diesel em veículos pesados.

A Figura 18 mostra PCA para 95% de limite de confiança para todos os sítios ($n=78$). A partir da figura 18a, o PCA mostra que o primeiro componente explica 60% e o segundo corresponde a 30% da variância total, distinguindo-se dois principais grupos similares de emissão de PAH: o primeiro grupo (Aratu#1 e #2 assim como TSP e PM_{10}) e Bananeira (TSP), e um segundo grupo de amostras da Estação da Lapa, deveria se esperar que as amostras de Aratu e Bananeira apresentassem concentrações relativamente

altas dos compostos como “loadings” positivos (BbF, DBA, BkF, IND, BgP e BaP) no primeiro componente principal e baixas concentrações de alguns outros compostos com “loadings” negativos (NAF, ACE, ACI e FLU). Entretanto, amostras da Lapa têm mostrado altas concentrações e “loadings” positivos para o segundo componente principal (BgP, BaP e BbF) e ambos altas concentrações e “loadings” negativos para o segundo componente principal (FEN, FLT, BaP, PIR e CRI). Figura 18b.

Na Figura 22 está estabelecido a Análise de Cluster (para 95% de confiança) para todos os PAH estudados. Esta análise está concordante com os resultados da Correlação de Pearson e PCA. O diagnóstico de razão molar tem sido o recurso mais frequentemente usado para identificação de PAH atmosférico, mas sua confiança é largamente discutida²⁸, porém extensivamente empregada^{29,38,39,40,41,42,43,44}. Diferentes fontes liberam PAH em proporções que não alteram a partição vapor/particulado⁴⁵.

A Tabela 15 compara as razões PAH de novos estudos com estes reportados por outros pesquisadores. Primeiramente, as razões FLT/PIR, BaA/CRI, FLT/(FLT+PIR), BaA/(BaA+CRI), IND/(IND+BgP) podem ser indicativas de ambos, descarga de veículos a gasolina, queima de diesel em navios e em caminhões pesados, e queima de coque para Aratu#1 TSP, Aratu#2 TSP, Aratu#1 PM₁₀, Aratu#2 PM₁₀. (BbF+PIR) (0,48) para Bananeira mostra combustão de madeira (sendo usada como fonte de energia e luz); BgP/IND (1,2); BaP/BgP (0,88), IND/(IND+BgP) (0,45) são ambos combustão de carvão e queima de diesel em navios e barcos.

Finalmente, as razões BgP/IND (1,5), (BpF+BkF)/BgP (1,7), BaP/BgP (1,0), BaA/CRI (0,38), BaA/(BaA+CRI) (0,28) e IND/(IND+BgP) (0,40) são amplos sinais de queima de diesel em veículos pesados na estação da Lapa.

4.5 - PARTÍCULA ASSOCIADA AO FLUXO DE DEPOSIÇÃO SECA DOS PAH.

Fluxos de deposição seca (F_d) foram calculados multiplicando a média geométrica da concentração de cada PAH (C_i) no material particulado pela velocidade de deposição seca (V_d), conforme equação abaixo:

$$F_d = C_i \times V_d \quad \text{Equação (3)}$$

Existe uma incerteza relativa para o termo V_d porque ele varia consideravelmente com o tamanho da partícula e condições físicas e climatológicas na atmosfera. Nesses casos, a velocidade de deposição pode variar 1 a 2 ordens de grandeza⁴⁶. Entretanto alguns autores tem modificado V_d , como Vardar e colaboradores³⁸ e Chang e colaboradores⁴⁷, eles encontraram resultados comparáveis ao de Sheu e colaboradores⁴⁸. Entretanto neste estudo a V_d foi calculada como citado na Tabela 16.

O fluxo de Deposição total de PAH (F_d de \sum PAH) foi o mais alto para Aratu#1 TSP (em $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$), seguido de 25 965 (Aratu#2 TSP), 25732 (Aratu#1 PM_{10}), 21910 (Bananeias), 17095 (Aratu#2 PM_{10}) e 12680 (estação da Lapa). Os valores de F_d individuais estão na Tabela 16.

Tabela 16- Estimativas de Fluxo de deposição seca para PAH em cada sítio, no material particulado atmosférico.

Sítios	NAF	ACI	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR	BaA	CRI	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BgP
Velocidade deposição seca (Vd) (cm s ⁻¹)*	0.008	0.024	0.25	0.29	0.23	0.41	0.41	0.2	0.35	0.54	0.55	0.62	0.71	0.89	0.76	0.97
Aratu#1 PTS																
Média geométrica (ng m ⁻³)	0.102	0.035	0.048	0.045	0.139	0.047	0.246	0.286	0.299	0.714	2.44	0.820	0.732	1.01	0.363	1.02
Fluxo de deposição seca (F _d) (μg m ⁻² ano ⁻¹)	6	6	91	99	242	146	763	433	791	2917	10148	3850	3932	6777	2089	7505
Aratu#2 PTS																
Média geométrica (ng m ⁻³)	0.088	0.030	0.024	0.040	0.136	0.054	0.144	0.157	0.201	0.419	1.43	0.537	0.476	0.671	0.237	0.759
Fluxo de deposição seca (F _d) (μg m ⁻² ano ⁻¹)	5	5	45	87	237	166	446	238	532	1712	5961	2519	2556	4519	1363	5572
Aratu#1 MP₁₀																
Média geométrica (ng m ⁻³)	0.073	0.029	0.017	0.039	0.109	0.043	0.183	0.189	0.225	0.491	1.53	0.592	0.489	0.596	0.227	0.644
Fluxo de deposição seca (F _d) (μg m ⁻² ano ⁻¹)	4	5	32	85	190	135	569	287	597	2006	6367	2780	2627	4014	1308	4727
Aratu#2 MP₁₀																
Média geométrica (ng m ⁻³)	0.060	0.026	0.020	0.032	0.068	0.043	0.090	0.110	0.140	0.275	0.901	0.364	0.300	0.439	0.180	0.508
Fluxo de deposição seca (F _d) (μg m ⁻² ano ⁻¹)	4	5	37	71	118	133	280	166	372	1122	3752	1707	1611	2959	1033	3726
Bananeira																
Média geométrica (ng m ⁻³)	0.062	0.027	0.013	0.026	0.094	0.039	0.187	0.211	0.241	0.432	1.13	0.512	0.473	0.499	0.229	0.529
Fluxo de deposição seca (F _d) (μg m ⁻² ano ⁻¹)	4	5	25	57	163	121	579	320	639	1766	4720	2404	2544	3359	1318	3886
Lapa																
Média geométrica (ng m ⁻³)	0.252	0.047	0.081	0.108	0.723	0.151	0.631	1.15	0.863	2.03	1.01	0.393	0.842	0.559	0.329	0.741
Fluxo de deposição seca (F _d) (μg m ⁻² ano ⁻¹)	5	3	51	79	419	156	652	578	762	2759	1400	614	1509	1256	630	1814

* De acordo com Sheu et al. 1996 (ref. 52)

Em todos os sítios BbF foi o PAH com o mais alto valor de Fd seguido por BgP e IND. Exceção é encontrada para a estação da Lapa onde CRI, BgP, BaP e BbF demonstram altos valores de Fd em ordem decrescente. Os fluxos de deposição seca, mas poderia considerar a reatividade que é um importante parâmetro para interpretar os dados. Nielson⁴⁹ desenvolveu uma escala de reatividade para PAH que vai de I (o mais relativo) a V (o menos relativo) para espécies que podem gerar os nitro-PAH, oxi-PAH ou quinonas.

Os derivados são mais carcinogênicos e/ou mutagênicos que os PAH originais, assim causam mais danos aos tecidos e não precisam de etapa de indução. Se um PAH é mais relativo que outro este é mais fortemente modificado (removido) por uma reação fotoquímica e, provavelmente, não pode estar no material particulado em altos níveis de concentração. Então, o mecanismo de deposição úmida ou de deposição seca não deve ser o principal destino deste PAH ou, de outra forma, é mais provável que o PAH menos reativo sofra deposição seca ou úmida dependendo da pressão de vapor e solubilidade em água (por isso compromete a litosfera e hidrosfera).

Pode-se considerar então alguns pares de isômeros como FEN e ANT, FLT e PIR, BbF e BkF, e IND e DBA. O FEN pertence a classe V e ANT a classe II, então é razoável aceitar que o ANT, sendo mais reativo que o FEN, poderia ser transformado mais rapidamente em nitro derivados e menos ANT seria avaliado como deposição seca.. O mesmo acontece com o próximo par de isômeros; I) FLT (classe V) e PIR (classe III) e II) IND (classe V) e DBA (classe IV) então PIR e DBA, respectivamente, possuem aparentemente baixos fluxos de deposição úmida. No caso do par BbF e BkF, ambos pertencem a mesma classe de reatividade (classe V) e seus altos fluxos são derivados de altos níveis de concentração e velocidades de deposição. Se a deposição úmida é o principal mecanismo para FEN, FLT, IND, BbF, BkF e em menor extensão, para DBA (e a outra classe IV, CRI), estas partículas depositadas desta forma poderiam ser ressuspensas por alguma perturbação física ou mecânica capaz de enriquecer o PAH menos reativo. O mesmo acontece com NAF e ACI e tentativamente para ACE e FLU que são da classe V. Porém,

neste caso, eles estão, preferencialmente, na fase gasosa. Em princípio, eles poderiam estar em qualquer das fases, mas isto acontece porque são os mais solúveis em água dos 16 PAH prioritários (Tabela 11).

4.6 - CONCLUSÕES

Todos os 16 PAH prioritários foram identificados em amostras nos quatro sítios estudados. Em todos os sítios podemos observar que os PAH com alta massa molar, que contém 4 a 6 anéis benzeno, a saber: (BaA, CRI, BbF, BkF, IND, DBA e BGP) atingiram as mais altas concentrações no material particulado, e aqueles com 2 a 3 anéis como NAF, ACI, ACE e FLU em menores concentrações.

As fontes de emissão dos sítios estudados são principalmente de origem antrópica. Aratu#1 TSP e PM₁₀ tem como fonte de emissão o tráfego automotivo (veículo a gasolina e a óleo diesel), descarga no porto (coque, rochas fosfatadas e outros) e fuligem doméstica e de escritório. Aratu#2 (TSP e PM₁₀) foi impactada com as mesmas fontes de Aratu#1, exceto fuligem doméstica e de escritório. Bananeira, tem como fontes de emissão de PAH diesel da combustão em navios e pequenas embarcações, poeira doméstica, assim como a refinaria de petróleo em Mataripe, queima de carvão e madeira para produzir energia. A depender do regime de ventos a refinaria de petróleo em Mataripe, pode ser também uma fonte potencial de emissão de PAH.

Finalmente, a Estação da Lapa tem apresentado quatro tipos principais de fontes: emissão de diesel a partir de veículos pesados; emissão de fumaça de cigarro, emissão de cafeterias e cozinha de restaurantes, ressuspensão de poeira pela presença de ônibus na estação, parados ou em movimento (porque mesmo parados mantêm os motores em funcionamento), e circulação de pessoas na Estação da Lapa e movimento de poeira circundando a área da estação.

4.7 - REFERÊNCIAS

- ¹ KAVOURAS, I. G.; Lawrence, J.; Koutrakis, P.; Stephanou, E. G.; Oyola, P. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts, **Atmospheric Environment**, 33, 4977-4986, 1999.
- ² LOPES, W. A.; de Andrade, J. B. Sources, formation, reactivity and quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in atmosphere, **Química Nova**, 19, 497-516, 1996.
- ³ Cho, A. K., Sioutas, C., Miguel, A.H., Kumagai, Y., Schimitz, D. A., Singh, M., Eiguren-Fernandez, A., Froines, J.R., Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin. **Environmental Research** 99(1), 40-47, 2005.
- ⁴ Pope, C. A. III, Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G. D., Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. **Journal of the American Medical Association** 287(9), 1132-1141, 2002.
- ⁵ VANRULLEN, I.; Chaumontet, C.; Pornet, P.; Véran, F.; Martel, P. The oxidation catalytic converter reduces the inhibitory activity of soluble organic fractions of diesel particles on intercellular communication, **Environmental Science & Technology**, 34, 1352-1358, 2000.
- ⁶ NETTO, A. D. P.; Moreira, J. C.; Dias, A. E. X. O.; Arbilla, G.; Ferreira, L. F. V.; Oliveira, A. S.; Berek, J. Evaluation of human contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their nitrated derivatives (NHPAs): A review of methodology, **Química Nova**, 23, 765-773, 2000.
- ⁷ Sumi, D.; Kumagai, Y.; *Yakugaku Zasshi* 127, 1949, 2007.
- ⁸ Miguel, A. H.; de Andrade, J. B.; Hering, S.V.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 26, 265, 1986.
- ⁹ Miguel, A. H.; Kirchstetter, T. W.; Harley, R. A.; Hering, S. V.; *Environ. Sci. Technol.* 32, 450, 1998
- ¹⁰ Ravindra, K.; Wauters, E.; Van Grieken, R.; *Sci. Total. Environ.* 396, 100, 2008.
- ¹¹ Liu, X.; Zang, G.; Li, J.; Sheng, H-R.; Qi, S-H.; Li, X-D.; Jones, K.C.; *J. Environ. Monit.* 9, 1092, 2007.
- ¹² Chen, Y.; Ho, K. F.; Ho, S. S. H.; Ho, W. K.; Lee, S. C.; Yub, J. Z.; Sit, E. H. L.; *J. Environ. Monit.* 9, 1402, 2007.
- ¹³ Wang, D.; Yang, M.; Jia, H.; Zhou, L.; Li, Y.; *J. Environ. Monit.* 10, 1076, 2008.
- ¹⁴ Boll, E. S.; Christensen, J. H.; Holm, P. E.; *J. Environ. Monit.* 10, 261, 2008.

- ¹⁵ Vione, D.; Barra, S.; de Gennaro, G.; de Rienzo, M.; Gilardoni, S.; Perrone, M. G.; Pozzoli, L.; *Anal. Chim.* 94, 257, 2004.
- ¹⁶ Pozzoli, L.; Gilardoni, S.; Perrone, M. G.; De Gennaro, G.; De Rienzo, M.; Vione, D.; *Anal. Chim.* 94, 17, 2004.
- ¹⁷ Dunbar, J. C.; Lin, C. I.; Vergucht, I.; Wong, J.; Durant, J. L.; *Sci. Total Environ.* 279, 1, 2001.
- ¹⁸ Jacob, J.; Karcher, W.; Belliardo, J. J.; Dumler, R.; Boenke, A.; Fresenius J. *Anal. Chem.* 340, 755, 1991.
- ¹⁹ Bjorseth, A.; *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Marcel Dekker, Inc.: New York, 1983.
- ²⁰ Magalhães, D.; Bruns, R. E.; Vasconcellos, P. C.; *Quím. Nova* 30, 577, 2007.
- ²¹ Phuleria, H. C.; Geller, M. D.; Fine, P. M.; Sioutas, C.; *Environ. Sci. Technol.* 40, 4109, 2006.
- ²² UK Government Expert Panel on Air Quality Standards, available on <http://www.airquality.co.uk/archive/standards.php#std>, accessed in February 2008.
- ²³ Shah, S. D.; Ogunyoku, T. A.; Miller, J. W.; Cocker, D. R.; *Environ. Sci. Technol.* 39, 5276, 2005.
- ²⁴ Marr, L. C.; Kirchstetter, T. W.; Harley, R. A.; Miguel, A. H.; Hering, S. V.; Hammond, S. K.; *Environ. Sci. Technol.* 33, 3091, 1999.
- ²⁵ Allen, J. O.; Dookeran, N. M.; Smith, K. A.; Sarofm, A. F.; Taghizadeh, K.; Lafeur, A. L.; *Environ. Sci. Technol.* 30, 1023, 1996.
- ²⁶ Venkataraman, C.; Lyons, J. M.; Friedlander, S. K.; *Environ. Sci. Technol.* 28, 555, 1994.
- ²⁷ Pereira, P. A. P.; Lopes, W. A.; Carvalho, L. S.; da Rocha, G. O.; Bahia, N. C.; Loyola, J.; Quiterio, S. L.; Escaladeira, V.; Arbilla, G.; de Andrade, J. B.; *Atmos. Environ.* 41, 7837, 2007.
- ²⁸ Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B.; Miguel, A. H.; *J. Environ. Monit.* 4, 558, 2002.
- ²⁹ Method IO-3.1; *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air; Selection, Preparation and Extraction of Filter Material*, EPA, 1999.
- ³⁰ Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B.; Miguel, A. H.; *Anal. Sci.* 17, 1229, 2001.
- ³¹ Lopes, W. A.; da Rocha, G. O.; Pereira, P. A. P.; Oliveira, F. S.; Carvalho, L. S.; Bahia, N. C.; Conceição, L. S.; de Andrade, J. B.; *J. Sep. Sci.* 31, 1787, 2008.
- ³² Wu, S-P.; Tao, S.; Zhang, Z-H.; Lan, T.; Zuo, Q.; *Environ. Pollut.* 147, 203, 2007.
- ³³ Bae, S. Y.; Yi, S. M.; Kim, Y. P.; *Atmos. Environ.* 36, 5491, 2002.

- ³⁴ Allen, A. G.; da Rocha, G. O.; Cardoso, A. A.; Paterlini, W.; Machado, C. M. D.; de Andrade, J. B.; *Transp. Res. Part D: Transp. Environ.* 13, 483, 2008.
- ³⁵ Fon, T. Y. W.; Noriatsu, O.; Hiroshi, S.; *Water, Air, Soil Pollut.* 182, 235, 2007.
- ³⁶ Motelay-Massei, A.; Ollivon, D.; Garban, B.; Tiphagne-Larcher, K.; Zimmerlin, I.; Chevreuil, M.; *Chemosphere* 67, 312, 2007.
- ³⁷ Vasconcellos, P. C.; Zacarias, D.; Pires, M. A. F.; Pool, C. S.; Carvalho, L. R. F.; *Atmos. Environ.* 37, 3009, 2003.
- ³⁸ Harrison, R. M.; Smith, D. J. T.; Luhana, L.; *Environ. Sci. Technol.* 30, 825, 1996.
- ³⁹ Baek, S-O.; Jenkins, R. A.; *Atmos. Environ.* 38, 6583, 2004.
- ⁴⁰ Ding, Y. S.; Trommel, J. S.; Yan, X. J.; Ashley, D.; Watson, C. H.; *Environ. Sci. Technol.* 39, 471, 2005.
- ⁴¹ Daisey, J. M.; Leyko, M. A.; Kneip, T. J.; *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, Jones, P.W.; Leber, P., eds., Ann Arbor, p. 201, 1979.
- ⁴² Smith, D. J. T.; Harrison, R. M.; *Atmos. Environ.* 30, 2513, 1996.
- ⁴³ Gschwend, P. M.; Hites, R. A.; *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 2359, 1981.
- ⁴⁴ Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.; *Environ. Sci. Technol.* 27, 636, 1993.
- ⁴⁵ Westerholm, R. N.; Almen, J.; Li, H.; Rannug, J. U.; Egeback, K. E.; Gragg, K.; *Environ. Sci. Technol.* 25, 332, 1991.
- ⁴⁶ Masclat, P.; Bresson, M. A.; Mouvier, G.; *Fuel* 1987, 66, 556, 1987.
- ⁴⁷ Khalili, N. R.; Scheff, P. A.; Holsen, T. M.; *Atmos. Environ.* 29, 533, 1995.
- ⁴⁸ Stroher, G. L.; Poppi, N. R.; Raposo, J. L. Jr.; de Souza, J. B. G.; *Microchem. J.* 86, 112, 2007.
- ⁴⁹ Lee, M. L.; Vassilaros, D. L.; Later, D. W.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 11, 251, 1982.
- ⁵⁰ Jaklin, J.; Krenmayr, P.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 21, 33, 1985.
- ⁵¹ Li, C. K.; Kamens, R. M.; *Atmos. Environ.* 27, 523, 1993.
- ⁵² Cretney, J. R.; Lee, H. K.; Wright, G. J.; Swallow, W. H.; Taylor, M. C.; *Environ. Sci. Technol.* 19, 397, 1985.
- ⁵³ Ohura, T.; Amagai, T.; Fusaya, M.; Matsushita, H.; *Environ. Sci. Technol.* 38, 77, 2004.
- ⁵⁴ Jenkins, B. M.; Jones, A. D.; Turn, S. Q.; Williams, R. B.; *Environ. Sci. Technol.* 30, 2462, 1996.
- ⁵⁵ Jenkins, B. M.; Jones, A. D.; Turn, S. Q.; Williams, R. B.; *Atmos. Environ.* 30, 3825, 1996.
- ⁵⁶ Simcik, M. F.; Eisenreich, S. J.; Liroy, P. J.; *Atmos. Environ.* 33, 5071, 1999.

- ⁵⁷ Kakimoto, H.; Yutaka, M.; Sakai, S.; Kanoh, F.; Arashidani, K.; Tang, N.; Akutsu, K.; Nakajima, A.; Awata, Y.; Toriba, A.; Kizu, R.; Hayakawa, K.; *J. Health Sci.* 48, 370, 2002.
- ⁵⁸ Ding, Y. S.; Ashley, D. L.; Watson, C. H.; *J. Agric. Food Chem.* 55, 5966, 2007.
- ⁵⁹ Ding, X.; Wang, X. M.; Xie, Z. Q.; Xiang, C. H.; Mai, B. X.; Sun, L. G.; Zheng, M.; Sheng, G. Y.; Fu, J. M.; Poschl, U.; *Atmos. Environ.* 41, 2061, 2007.
- ⁶⁰ Schauer, J. J.; Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.; *Atmos. Environ.* 30, 3837, 1996.
- ⁶¹ Vardar, N.; Odabasi, M.; Holsen, T. M.; *J. Environ. Eng.* 128, 269, 2002.
- ⁶² Sheu, H-L.; Lee, W-J.; Su, C-C.; Chao, H-R.; Fan, Y-C.; *J. Environ. Eng.* 122, 1101, 1996.
- ⁶³ Fang, G-C.; Chang, K-F.; Lu, C.; Bai, H.; *Chemosphere*, 55, 787, 2004.
- ⁶⁴ Chang, K-F.; Fang, G-C.; Lu, C.; Bai, H.; *Aerosol Air Qual. Res.* 3, 41, 2003.
- ⁶⁵ Nielsen, T.; *Environ. Sci. Technol.* 18, 157, 1984.
- ⁶⁶ Tasdemir, Y.; Esen, F.; *Atmos. Environ.* 41, 1288, 2007.

CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso do sistema GC-MS possibilitou a determinação das concentrações dos 16 PAH prioritários associados ao material particulado atmosférico nos três sítios estudados.

O uso do sistema ICP-OES possibilitou a determinação das concentrações dos metais (Fé, Cu, Zn e Mn) no MPA em três sítios estudados.

Foi possível, a partir das concentrações, usando ferramentas estatísticas, determinar os perfis dos 16 PAH prioritários e dos metais (Fé, Cu, Zn e Mn) nos três sítios estudados.

O sítio Aratu#1 (TSP e PM₁₀) tem como fonte de emissão de PAH e metais, o tráfico automotivo (veículo a gasolina e a óleo diesel), descarga no porto (coque, rochas fosfatadas e outros) e fuligem doméstica e de escritório. O sítio Aratu#2 (TSP e PM₁₀) foi impactado com as mesmas fontes de Aratu#1, exceto fuligem doméstica e de escritório.

Bananeiras, tem como fontes de emissão de PAH e metais: a combustão de diesel em navios e pequenas embarcações, poeira doméstica, queima de carvão e madeira papa produzir energia, e recebe emissões do Centro Industrial de Aratu e de siderúrgica próxima a ilha.

A estação da Lapa tem apresentado os principais de fonte: emissão de diesel a partir de veículos pesados; emissão de fumaça de cigarro, emissão de cafeterias e cozinha nos restaurantes, ressuspensão de poeira pela presença dos ônibus na estação, porque mesmo parados, os veículos mantêm os motores em funcionamento.

5.1 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar os perfis de metais e PAH em outros sítios em Salvador.

Estudar PAH e metais pesado em locais próximos a fontes antrópicas, como usina de cana de açúcar em diferentes épocas do processo produtivo.

Determinar o fluxo de deposição de metais e PAH no andar térreo da Estação da Lapa, na parte coberta e na parte externa usando placa metálica com glicerina e sem glicerina, para comparação.

Determinar a fluxo de deposição de metais a PAH no andar térreo da Estação da Lapa, na parte coberta e na parte externa usando um recipiente com água (um a temperatura ambiente e outro próximo a 0 °C para comparação).

Comparar a determinação de PAH por HPLC- FLU com a determinação por GC-MS.

Estudar os perfis dos metais e PAH associados a aerossóis nanométricos.

5.2 CURRÍCULO DO ALUNO.

Bacharel em Química - UFBA 1970

Licenciado em Química - UFBA 1971.

Mestre em Química - UFBA 1979.

Professor do 2º. Grau, Secretaria de Educação e Cultura do Estado da Bahia. A partir de 05.05.1970.

Professor do Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da UFBA a partir de 06.03.1972.

Conselheiro, representante dos Bacharéis em Química CRQ VII, de 19.02.1993 a 02.01.2008.

Vice-Presidente do CRQ VII de 19.02.2006 a 18.02.2008.

5.2.1 ATIVIDADES DE PESQUISA NOS ÚLTIMOS 5 ANOS:

Participante do L P Q (Laboratório de Pesquisas Químicas).

-Trabalho Publicado:

Pereira, Pedro Afonso de Paula; LOPES, W.A.; CARVALHO, Luiz Souza; Rocha, GISELE O.; Bahia, Nei de Carvalho; Loyola, Josiane; Quiterio, Simone L.; Escaleira, Viviane; Arbilla, Graciela; ANDRADE, Jailson B. de Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate trace metals in Salvador, Bahia, Brazil. Atmospheric Environment, v. 41, n. 36, p. 7837-7850, 2007.

Trabalho a ser publicado:

Wilson A. Lopes; Gisele O. da Rocha; Pedro A de P. Pereira; Fabio S. Oliveira; Luiz S. Carvalho; Nei de C. Bahia; Liliâne dos S. Conceição; Jailson B. de Andrade. Multivariate optimization of a GC-MS method for determination of sixteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. Journal of Separations Science, 2008.

- TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO:

LOPES, Wilson Araújo; ROCHA, Gisele O. da; CARVALHO, Luiz S.; VASCONCELLOS, Pérola de C.; PEREIRA, Pedro A. de P.; ANDRADE, Jailson B. de. Concentração Gravimétrica e Distribuição de Material Particulado Atmosférico em Escala Nanométrica em Salvador-BA e São Paulo-SP. In: 29. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia, SP. 2006.

5.2.2 ATIVIDADE DIDÁTICA NO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA:

Professor de QUI-003 QUÍMICA GERAL, ministrada para os cursos de graduação em Física.

Professor de QUI-037 QUÍMICA GERAL, ministrada para o curso de graduação em Engenharia Química.

Professor da Disciplina QUI - 030, ministrada para os cursos de graduação em Ciências Biológicas.

Professor da Disciplina QUI - B13, ministrada para os cursos de graduação em Farmácia.

5.2.3 ATIVIDADE ADMINISTRATIVA NO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA:

Coordenador da Disciplina QUI - 030, ministrada para os cursos de graduação em Ciências Biológicas

Coordenador da Disciplina QUI - B13, ministrada para os cursos de graduação em Farmácia.

Coordenador da Disciplina QUI - 029, ministrada para os cursos de graduação em Engenharia Elétrica, Engenharia Civil.

Membro da Comissão que estuda a avaliação dos docentes pelos docentes do Departamento e Química Geral e Inorgânica.

ANEXOS

ANEXO 1. GLOSSÁRIO

Aerossol - suspensão relativamente estável de partículas sólidas ou líquidas, dispersas em um gás.

Avaliação de Impacto Ambiental - a avaliação de impacto ambiental é um dos instrumentos de execução da política e da gestão ambiental. De caráter eminentemente preventivo, dedica-se, nos primeiros momentos do planejamento de uma determinada atividade capaz de modificar o meio ambiente, a subsidiar a decisão quanto à escolha da melhor entre as possíveis alternativas de projeto, inclusive aquela de não executá-lo. Tomada a decisão de se implementar o projeto, inclusive aquela de não executá-lo. A avaliação de impacto ambiental serve para acompanhar e gerenciar as ações destinadas a fazer com que sejam obedecidos os princípios e as medidas de proteção do meio ambiente previamente acertados. Para tornar isto possível, a avaliação de impacto ambiental toma a forma de um processo, que se traduz em um conjunto de procedimentos, alguns de natureza técnica, outros de natureza político-administrativa, que têm por finalidade, primeiramente, assegurar com que os impactos ambientais do projeto sejam sistematicamente previstos e analisados, isto é elaborar um Estudo de Impacto Ambiental (EIA). Em segundo lugar, tais procedimentos precisam garantir que os resultados dessa análise influenciem a decisão quanto a se realizar ou não o projeto, o que pressupõe a preparação de relatório informativo, conhecido como Relatório de Impacto Ambiental (RIMA). No caso de se concluir pela realização, os procedimentos devem ainda fazer com que sejam concretizadas as medidas destinadas ao controle dos efeitos ambientais que foram previstos.

O processo de avaliação de impacto ambiental apresenta, claramente, duas vertentes: a vertente técnico-científica e a vertente político-institucional. A primeira expressa-se no estudo conhecido no Brasil pela sigla EIA. Trata-se da execução, por uma equipe multidisciplinar, das tarefas técnicas e científicas de

análise dos impactos ambientais do projeto e suas alternativas, orientadas por termos de referência fornecidos pelas autoridades competentes, empregando-se métodos e técnicas apropriadas. O conceito vigente de meio ambiente indica o seu escopo e a sua abrangência. Não a definição científica de meio ambiente, mas a opção política quanto ao grau de controle ambiental que se quer garantir, aos fatores ambientais a serem considerados, aos recursos prioritários a serem geridos. O que se leva em conta para determinar a qualidade ambiental a ser mantida ou alcançada pode variar de acordo com o momento e a região onde se aplica a avaliação de impacto ambiental. Além do mais, o controle ambiental implica em custos que crescem exponencialmente, à medida que aumentam as exigências

A vertente político-institucional diz respeito aos procedimentos administrativos e ao aparato burocrático que os gerenciam, e às normas legais que devem ser obedecidas. Os procedimentos devem prever: a que tipo de ação ou atividade se aplica a avaliação de impacto ambiental (empreendimentos isolados, planos de desenvolvimento, programas setoriais ou políticas públicas); as responsabilidades legais; o momento de se iniciar o processo; o escopo do EIA; os canais de participação do público; os mecanismos de integração das instituições governamentais envolvidas na aprovação e no controle da atividade; os mecanismos de tomada de decisão e acompanhamento da implantação do projeto.

O processo de avaliação de impacto ambiental tem como finalidade auxiliar o processo decisório, de modo a viabilizar o uso dos recursos naturais e econômicos, e promover o desenvolvimento sustentável. Facilitando o conhecimento prévio, a discussão e a análise imparcial dos impactos ambientais, positivos e negativos, de uma proposta de projeto, permite evitar e corrigir os danos esperados e otimizar os benefícios, aprimorando a eficiência das soluções. Ao melhorar o escopo e a qualidade dos dados sobre um empreendimento e promover a divulgação das informações e dos resultados do EIA, ajuda a administrar e reduzir os conflitos de interesse dos diferentes grupos sociais.

Cancerígeno - capaz de produzir câncer.

Citocromo - pigmento que contém ferro e que atua como enzima, transferindo elétrons de uma molécula a outra durante a fosforilação oxidativa, no processo de respiração celular, animal ou vegetal.

Constante de Henry - é a relação entre a pressão parcial do gás e sua fração molar em solução.

Cromossomo - forma altamente enrolada e condensada de cromatina, que é formada no núcleo durante os processos de mitose e meiose celular.

Dendograma ou Dendrograma - diagrama em forma de árvore. Do grego (déndron = árvore)

Detector de captura de elétrons - os detectores de uma forma geral são sistemas que medem propriedades dos componentes de uma amostra. Estas propriedades servem para identifica-los, e a intensidade desta medida está relacionada com a concentração do componente em questão. O detector de captura de elétrons mede a perda do sinal (corrente), ao invés de corrente produzida. Em cromatografia por exemplo, o nitrogênio passa através do detector, a fonte de tritium ioniza as moléculas de nitrogênio, formando-se elétrons lentos. Estes migram ao ânodo a uma voltagem fixa (voltagem do detector). Quando coletados, esses elétrons lentos produzem uma corrente contínua que é ampliada pelo eletrômetro. Se uma substância que absorve elétrons passa através do detector, a corrente será reduzida e o pico registrado. O detector de captura de elétrons é extremamente sensível para moléculas como haletos orgânicos, aldeídos conjugados, nitrilas, nitratos e organometálicos.

Detector de ionização de chama - para realizar detecção por este método mistura o efluente da coluna com hidrogênio e queima a mistura ao ar para

produzir uma chama que tem energia suficiente para ionizar as moléculas do soluto de baixo potencial de ionização. Os íons produzidos são recolhidos nos eletrodos e a corrente iônica resultante é medida; o queimador é o eletrodo negativo, enquanto que o ânodo é, usualmente um fio ou grade que se estende até a ponta da chama.

Enzima - catalisador de uma reação bioquímica. Substância química secretada por células, formada em sua maior parte de proteínas, cuja função é alterar as reações químicas próprias dos organismos vivos. As enzimas são nomeadas adicionando-se o sufixo ASE ao nome do substrato sobre o qual atuam, (glicosidase, nuclease) ou das substâncias ativadas (Hidrogenase) e/ou do tipo de reação (oxidoreductase, transferase, hidrolase, isomerase, liase, ligase, ou sintetase).

Espectrometria de massa - um método que registra o que acontece com as moléculas quando estas são bombardeadas por um feixe de elétrons, em um instrumento chamado espectrômetro de massas. As moléculas são transformadas em fragmentos. Usualmente é possível deduzir, em função dos fragmentos, a estrutura da molécula original.

Fluorescência - fenômeno pelo qual certas substâncias sólidas ou líquidas absorvem luz de certo comprimento de onda, sendo a energia assim absorvida, emitida, em parte, em forma de luz de um comprimento de onda maior. Na verdadeira fluorescência, a absorção e a emissão se processam num tempo curto, de 10^{-12} a 10^{-9} s. Se a luz for emitida com um retardamento maior que 10^{-9} s o fenômeno é conhecido como fosforescência. A Fluorescência e fosforescência são designadas pelo termo fotoluminescência.

Gene ou Gen - região do DNA que controla uma determinada característica hereditária. Unidade biológica da hereditariedade, localizada em uma porção definida num determinado cromossomo. Capaz de se reproduzir exatamente em cada divisão celular. Capaz também de dirigir a formação de enzimas ou

outra proteína. Normalmente os genes ocorrem em pares em todas as células, exceto em gametas, como consequência de todos os cromossomos serem pareados, exceto os cromossomos sexuais (X e Y) do homem.

Heme - molécula orgânica cíclica contendo um átomo de ferro; composto férrico de protoporfirina que constitui a porção de pigmento ou a parte prostética de proteína da molécula hemoglobina e que é responsável por suas propriedades transportadoras de oxigênio e gás carbônico.

Hemoglobina - abreviatura Hb. Pigmento contido nos glóbulos vermelhos do sangue. Transporta o anidrido carbônico e o oxigênio.

Impacto ambiental - qualquer alteração significativa no meio ambiente em um ou mais componentes provocada por ação humana. De acordo com a legislação, as opções políticas, os interesses dos grupos sociais, ou mesmo a competência técnica, devem-se definir os componentes, fatores e parâmetros ambientais considerados relevantes. A legislação brasileira (Resolução nº 001/86) define impacto ambiental como:

“ qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas, que direta ou indiretamente afetem:

- I. a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- II. as atividades sociais e econômicas;
- III. a biota
- IV. as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente.
- V. a qualidade dos recursos ambientais ”.

Mutagênico - diz-se ao agente químico capaz de provocar mutações.

Plasma - é um fluxo gasoso formado por íons, átomos e seus elétrons em estado altamente energizado, mantido por um fluxo de argônio e pelo campo gerado numa bobina de indução.

Pressão de vapor – pressão de vapor de um líquido a uma dada temperatura, é a pressão de vapor em equilíbrio com o líquido nesta temperatura.

Quinona - dicetona aromática, apresenta duas carbonilas ligadas diretamente ao anel aromático.

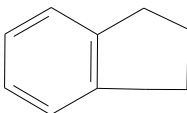
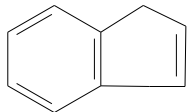
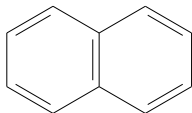
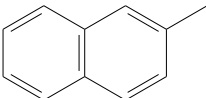
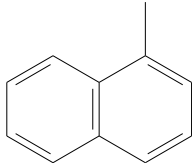
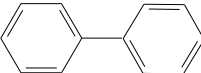
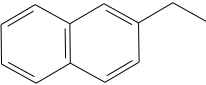
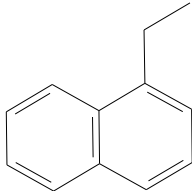
Radical - Cátion – radical obtido pela retirada de um elétron de uma molécula.

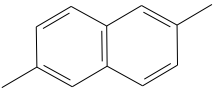
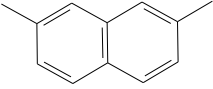
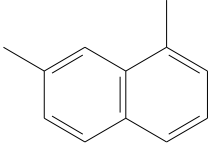
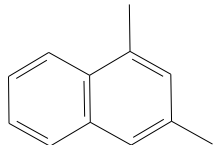
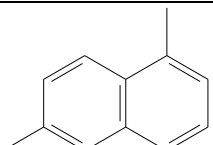
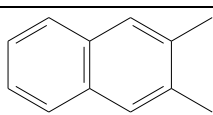
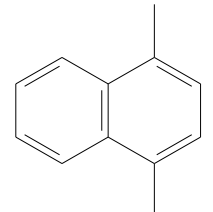
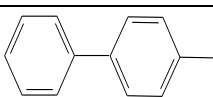
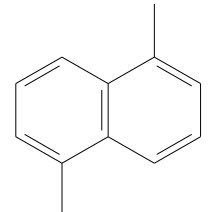
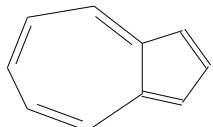
Soxhlet – é um método de extração que usa percolagem repetida de solvente pela amostra, frequentemente aplicado em análise de gorduras em solos e alimentos.

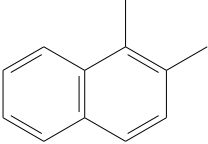
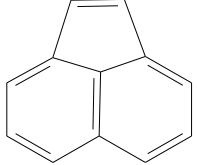
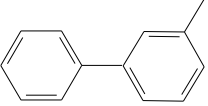
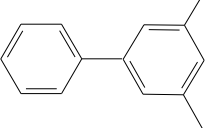
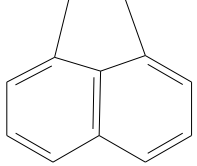
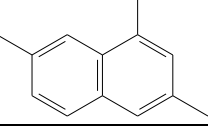
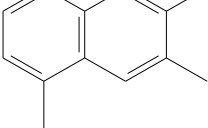
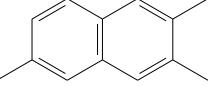
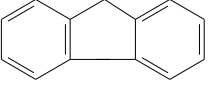
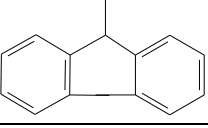
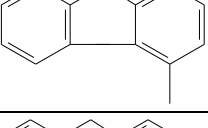
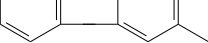
Temperatura crítica de um gás - é a temperatura acima da qual não é possível liquefazê-lo.

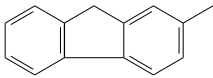
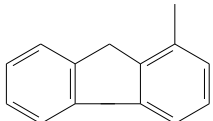
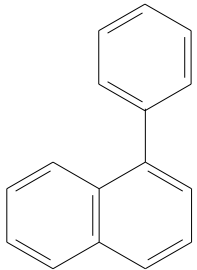
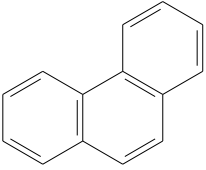
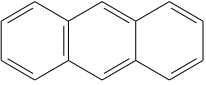
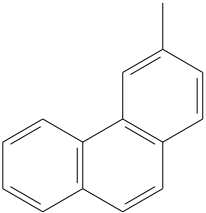
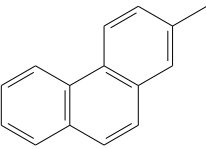
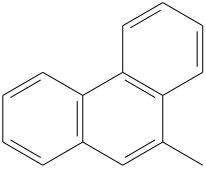
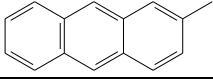
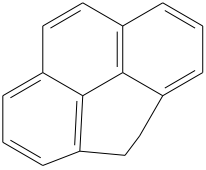
Troposfera - camada da atmosfera que vai da superfície a uma altitude média de 10km.

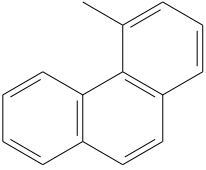
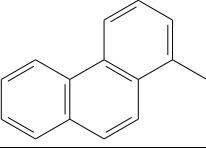
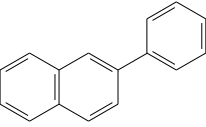
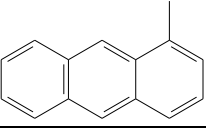
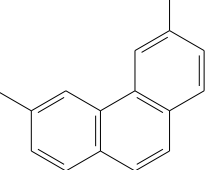
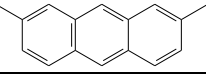
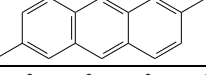
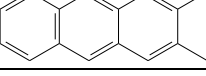
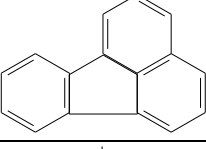
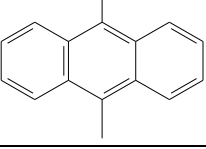
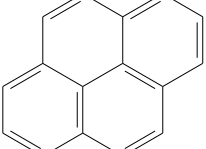
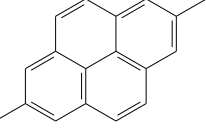
ANEXO 2. ESTRUTURA, NOMENCLATURA, MASSA MOLAR, P.E. (NORMAL), P.F.(NORMAL) DE ALGUNS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS DE INTERESSE

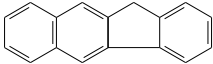
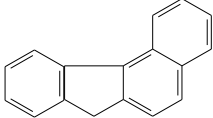
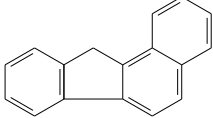
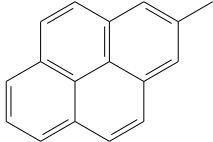
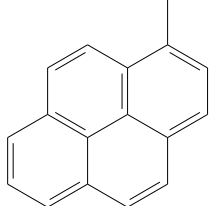
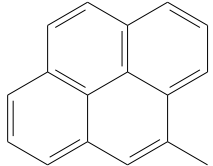
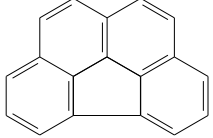
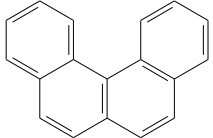
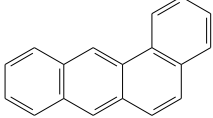
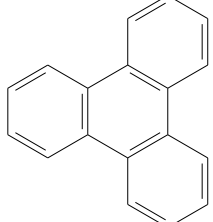
Estrutura	IUPAC Nomenclatura (sinônimos)	Massa molar	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
	Indano Hidrideno 2,3 – Dihidroindeno	118,18	-51	178
	INDENO Indonafteno	116,16	-2	183
	Naftaleno Alcatrão branco	128,19	81	218
	2 – Metilnaftaleno β - Metilnaftaleno	142,20	35	241
	1 – Metilnaftaleno α - Metilnaftaleno	142,20	-22	245
	Bifenil Difenil Fenilbenzeno	154,21	71	255
	2 – Etilnaftaleno β- Etilnaftaleno	156,23	-7	258
	1 – Etilnaftaleno	156,23	-14	259

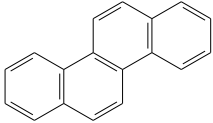
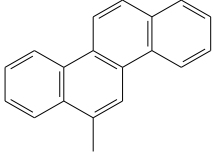
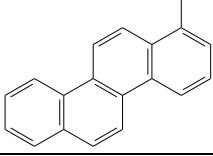
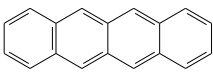
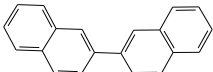
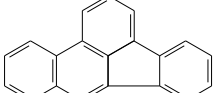
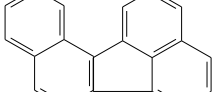
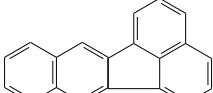
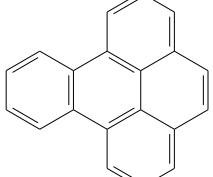
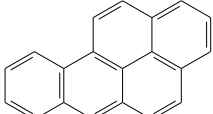
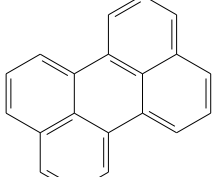
	2,6 –Dimetilnaftaleno	156,23	110	262
	2,7 –Dimetilnaftaleno	156,23	97	262
	1,7 –Dimetilnaftaleno	156,23		263
	1,3 –Dimetilnaftaleno	156,23		265
	1,6 –Dimetilnaftaleno	156,23		266
	2,3 –Dimetilnaftaleno	156,23	105	268
	1,4 - Dimetilnaftaleno α- Dimetilnaftaleno	156,23	8	268
	4 – Metilbifenil	168,24	50	268
	1,5 – Dimetilnaftaleno	156,23	80	269
	Azuleno	128,19	100	270

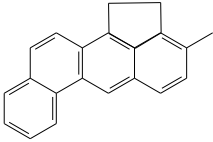
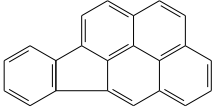
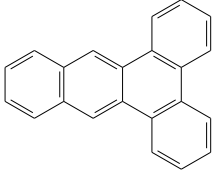
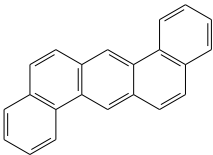
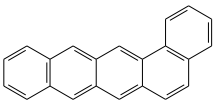
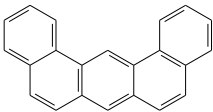
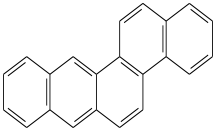
	1,2 – Dimetilnaftaleno	156,23	-4	271
	Acenaftileno	152,21	93	~270
	3 – Metilbifenil	168,24	5	273
	3,5 – Dimetilbifenil	182,27		275
	Acenafteno Naftilenoetileno	154,21	96	279
	1,3,7 – Trimetilnaftaleno	170,25	14	280
	2,3,5 - Trimetilnaftaleno	170,25	25	285
	2,3,6 - Trimetilnaftaleno	170,25	101	286
	Fluoreno 2,3-Benzideno Difenilenometano	166,23	117	294
	9 – Metilfluoreno	180,25	47	
	4 – Metilfluoreno	180,25		
	3 – Metilfluoreno	180,25	85	316

	2 – Metilfluoreno	180,25	104	318
	1 – Metilfluoreno	180,25		~318
	1 - Fenilnaftaleno α - Fenilnaftaleno	204,28	~45	334
	Fenantreno o – Difenilenoetileno	178,24	101	338
	Antraceno	178,24	216	340
	3 – Metilfenantreno	192,26	65	352
	2 – Metilfenantreno	192,26		355
	9 – Metilfenantreno	192,26	92	355
	2 – Metilantraceno	192,26	209	359
	4,5 – Metilenoenantreno	190,24	116	359

	4 – Metilfenantreno	192,26		
	1 – Metilfenantreno	192,26	123	359
	2 - Fenilnaftaleno β - Fenilnaftaleno	204,28	104	360
	1 – Metilantraceno	192,26	86	363
	3,6 – Dimetilfenantreno	206,29		363
	2,7 – Dimetilantraceno	206,29	241	~370
	2,6 – Dimetilantraceno	206,29	250	~370
	2,3 – Dimetilantraceno	206,29	252	
	Fluoranteno Benzo(j, k)fluoreno Benzo(a)acenaftileno	202,26	111	383
	9,10 – Dimetilantraceno	206,29	183	
	Pireno Benzo(d,e,f)fenantreno	202,26	156	393
	2,7 – Dimetilpireno	230,32		396

	Benzo(b)fluoreno 2,3 - Benzofluoreno	216,29	209	402
	Benzo(c)fluoreno 3,4 - Benzofluoreno	216,29		406
	Benzo(a)fluoreno Crisofluoreno 1,2-benzofluoreno	216,29	190	407
	2 - Metilpireno	216,29		410
	1 - Metilpireno	216,29		410
	4 - Metilpireno	216,29		410
	Benzo(g,h,i)fluoranteno	226,28		432
	Benzo(c)fenantreno 3,4 - Benzofenantreno	228,30	68	
	Benzo(a)antraceno 1,2- Benzantraceno Naftantraceno	228,30	162	435
	Trifenileno Isocriseno 9,10-Benzofenantreno	228,30	199	439

	Criseno Benzo(a)fenantreno	228,30	256	441
	6 – Metilcriseno	242,32		
	1 – Metilcriseno	242,32	257	
	Naftaceno Benzo(b)antraceno Tetraceno	228,30	257	450
	2,2' - Dinaftil β,β - Binaftil	254,34	188	452
	Benzo(b)fluoranteno 3,4 -Benzofluoranteno	252,32	168	481
	Benzo(j)fluoranteno 7,8 – benzofluoranteno	252,32	166	~480
	Benzo(k)fluoranteno 8,9-Benzofluoranteno	252,32	217	481
	Benzo(e)pireno 4,5- Benzopireno 1,2- Benzopireno	252,32	179	493
	Benzo(a)pireno 3,4-Benzopireno 1,2-Benzopireno	252,32	177	496
	Perileno Peri – dinaftaleno	252,32	278	

	3 – Metilcolantreno	268,38	180
	Indeno(1,2,3 – c,d)pireno o-fenilenopireno	276,34	
	Dibenzo(a, c)antraceno 1,2 -3,4 Dibenzantraceno	278,36	205
	Dibenzo(a,h)antraceno 1,2 - 5,6 dibenzantraceno	278,36	270
	Dibenzo(a,i)antraceno Isopentafeno	278,36	264
	Dibenzo(a, j)Antraceno Dinaftantraceno	278,36	198
	Benzo(b)Criseno 1,2 - 6,7 Dibenzofenantreno	278,36	294

REFERÊNCIA: HANDBOOK OF POLYCYCLIC AROMATIC,
HYDROCARBONS ,MARCEL DEKKER INC. EDITORS, NEW YORK, 1983

ANEXO 3. EXEMPLOS DE ALGUNS FORMULÁRIOS DE CAMPO USADOS NA AMOSTRAGEM

LPQ – IQ – UFBA
FORMULÁRIO DE CAMPO
AMOSTRAGEM EM HI-VOL: PM-10

IDENTIFICAÇÃO:

Local:	Bananeira, Ilha de Maré		Código:	BAN	
Amostrador:	TSP		Filtro N°:	1	
Operador:	Luiz, Nei.		Última calibração:	15/07/2005	
P_p (mmHg):	760	T_p (°C):	25	T_p (K):	298

ANOTAÇÕES DE CAMPO:

Pressão atmosférica (mmHg):		P_a (mmHg):	760
Temperatura ambiente (°C):	T_a (°C)- início: 29,2	T_a (°C)- final:	29
Temperatura ambiente (K):	T_a (K) - início: 302,2	T_a (K)- final:	302
Unidade relativa do ar (%):	UR% - início: 62,5	UR% - final:	72,0
Pressão diferencial no filtro (cm H ₂ O):	Inicial (dH_f): 38,0	Final (dH_f):	38,3
Período de amostragem:	Data - início: 05/09/2005	Data - final:	06/09/2005
	Hora - início: 11:20	Hora - final:	10:20
Leitura do horômetro (cronômetro):	Inicial: 377,42	Final:	400,36
	Deflexão esperada do registrador contínuo de eventos (D):		0,1

CÁLCULOS NO LABORATÓRIO:

Pressão diferencial média em cm H₂O (dH_f) = ($dH_{f1} + dH_{f2}$)/2:	38,15	
Pressão diferencial média em mmHg (dH_{fHg}) = (dH_f)/1,36:	28,05	
Pressão de estagnação (P_0) = $P_p - dH_{fHg}$:	731,95	
Taxa de pressão média = P_0 / P_p :	0,9631	
Vazão média nas condições reais em m³/min - obtida da tabela de vazão (Q_r):	1,188	
Vazão média nas condições padrão em m³/min (Q_p) = $Q_r (P_a/P_p) (T_p/T_a)$:	1,1715	
Período de amostragem em minutos (t):	1.376	
Volume nas condições padrão m³/min (V_p) = (Q_p) (t):	1.612,44	
Peso do filtro em g (M):	Final (M_f): 2,9306	Inicial (M_i): 2,8790
Peso líquido de material particulado em g (M_l) = $M_f - M_i$:		0,0516
Concentração de material particulado no ar em µg/m³ (PM) = (M_l) (10^6) V_p :		32,00

CONTROLE DE QUALIDADE

Q_r entre 1,05 e 1,21 m ³ /min?	Sim (X)	Não ()
Amostrador calibrado conforme a programação?	Sim (X)	Não ()
Registrador de eventos indicou alguma anormalidade?	Sim ()	Não (X)
As condições de sazonalidade foram mantidas?	Sim (X)	Não ()

P_a = pressão atmosférica (média ou sazonal)
 T_a = temperatura ambiente (média ou sazonal)

P_p = pressão padrão
 T_p = temperatura padrão

OBSERVAÇÕES:

LPQ - IQ – UFBA
FORMULÁRIO DE CAMPO
AMOSTRAGEM EM HI-VOL: PM-10

IDENTIFICAÇÃO:

Local:	Estação da Lapa, Salvador - BA		Código:	LAPA	
Amostrador:	PM10-076 - CVV-0089		Filtro N°:	001	
Operador:	Nei, Gisele, Wilson, Pedro, Luiz		Última calibração:	05/10/2004	
P_p (mmHg):	760	T_p (°C):	25	T_p (K):	298

ANOTAÇÕES DE CAMPO:

Pressão atmosférica (mmHg):		P_a (mmHg):	760
Temperatura ambiente (°C):	T_a (°C)- início: 26	T_a (°C)- final:	28,7
Temperatura ambiente (K):	T_a (K) - início: 299	T_a (K)- final:	301,7
Umidade relativa do ar (%):	UR% - início: 68,0	UR% - final:	68,3
Pressão diferencial no filtro (cm H ₂ O):	Inicial (dH_f): 39,4	Final (dH_f):	43
Período de amostragem:	Data - início: 16/07/2005	Data - final:	16/07/2005
	Hora - início: 07:10	Hora - final:	13:10
Leitura do horômetro (cronômetro):	Inicial: 462,13	Final:	468,18
Deflexão esperada do registrador contínuo de eventos (D):			0,5

CÁLCULOS NO LABORATÓRIO:

Pressão diferencial média em cm H₂O (dH) = ($dH_{ff} + dH_{ff}$)/2):	41,2	
Pressão diferencial média em mmHg (dH_{fHg}) = (dH_f)/1,36:	30,29	
Pressão de estagnação (P_0) = $P_p - dH_{fHg}$:	729,71	
Taxa de pressão média = P_0 / P_p :	0,9601	
Vazão média nas condições reais em m³/min - obtida da tabela de vazão (Q_r):	1,153	
Vazão média nas condições padrão em m³/min (Q_p) = $Q_r (P_a/P_p) (T_p/T_a)$:	1,1491	
Período de amostragem em minutos (t):	363	
Volume nas condições padrão m³/min (V_p) = (Q_p) (t):	417,14	
Peso do filtro (M):	Final (M_f): 3,4787	Inicial (M_i): 3,4293
Peso líquido de material particulado (MP) - (M_l) = $M_f - M_i$:	0,0494	
Concentração de material particulado no ar em µg/m³ (PM) = (M_l) (10^6) V_p :	118,43	

CONTROLE DE QUALIDADE

Q_r entre 1,05 e 1,21 m ³ /min?	Sim (X)	Não ()
Amostrador calibrado conforme a programação?	Sim (X)	Não ()
Registrador de eventos indicou alguma anormalidade?	Sim ()	Não (X)
As condições de sazonalidade foram mantidas?	Sim (X)	Não ()

P_a = pressão atmosférica (média ou sazonal)
 T_a = temperatura ambiente (média ou sazonal)

P_p = pressão padrão
 T_p = temperatura padrão

OBSERVAÇÕES:

LPQ - IQ – UFBA
FORMULÁRIO DE CAMPO
AMOSTRAGEM EM HI-VOL: PM-10

IDENTIFICAÇÃO:

Local:	Porto de Aratu - Nordeste Generation		Código:	Aratu-PM10	
Amostrador:	HI-VOL PM10 - 076 - CVV-0089		Filtro N°:	1	
Operador:	Nei, Wilson, Luiz		Última calibração:	05/10/2004	
P _p (mmHg):	760	T _p (°C):	25	T _p (K):	298

ANOTAÇÕES DE CAMPO:

Pressão atmosférica (mmHg):		P _a (mmHg):	760
Temperatura ambiente (°C):	T _a (°C)- início: 32,4	T _a (°C)- final:	29,7
Temperatura ambiente (K):	T _a (K) - início: 305,4	T _a (K)- final:	302,7
Unidade relativa do ar (%):	UR% - início: 50,0	UR% - final:	67,8
Pressão diferencial no filtro (cm H ₂ O):	Inicial (dH _{ff}): 42,3	Final (dH _{ff}):	43,3
Período de amostragem:	Data - início: 05/10/2004	Data - final:	06/10/2004
	Hora - início: 14:00	Hora - final:	14:00
Leitura do horâmetro (cronômetro):	Inicial: 3,73	Final:	27,73
			0,1
Deflexão esperada do registrador contínuo de eventos (D):			

CÁLCULOS NO LABORATÓRIO:

Pressão diferencial média em cm H₂O (dH_f) = (dH_{ff}+dH_{ff})/2:	42,8	
Pressão diferencial média em mmHg (dH_{fHg}) = (dHf)/1,36:	31,47	
Pressão de estagnação (P₀) = P_p - dH_{fHg}:	728,53	
Taxa de pressão média = P ₀ / P _p :	0,9586	
Vazão média nas condições reais em m³/min - obtida da tabela de vazão (Q_r):	1,159	
Vazão média nas condições padrão em m³/min (Q_p) = Q_r (P_a/P_p) (T_p/T_a):	1,1309	
Período de amostragem em minutos (t) :	1.440	
Volume nas condições padrão m³/min (V_p) = (Q_p) (t);	1.628,52	
Peso do filtro (M):	Final (M_f): 3,6152	Inicial (M_i): 3,4148
Peso líquido de material particulado (MP) - (M_f) = M _f - M _i :		0,2004
Concentração de material particulado no ar em µg/m³ (PM) = (M_f) (10⁶) V_p:		123,06

CONTROLE DE QUALIDADE

Q _r entre 1,05 e 1,21 m ³ /min?	Sim (X)	Não ()
Amostrador calibrado conforme a programação?	Sim (X)	Não ()
Registrador de eventos indicou alguma anormalidade?	Sim ()	Não (X)
As condições de sazonalidade foram mantidas?	Sim (X)	Não ()

P_a = pressão atmosférica (média ou sazonal)

P_p = pressão padrão

T_a = temperatura ambiente (média ou sazonal)

T_p = temperatura padrão

OBSERVAÇÕES: descarregamento de pó de rocha fosfática, marrom

LPQ - IQ – UFBA
FORMULÁRIO DE CAMPO
AMOSTRAGEM EM HI-VOL

IDENTIFICAÇÃO:

Local:	Porto de Aratu - Nordeste Generation		
Amostrador:	HI-VOL PTS - 0013 - CVV-0091		
Operador:	Nei, Gisele, Wilson, Luiz		
P_p (mmHg):	760	T_p (°C):	25

Código:	Aratu-PTS
Filtro N°:	1
Última calibração:	05/10/2004
T_p (K):	298

ANOTAÇÕES DE CAMPO:

Pressão atmosférica (mmHg):	
Temperatura ambiente (°C):	T_a (°C)- início: 32,4
Temperatura ambiente (K):	T_a (K) - início: 305,4
Unidade relativa do ar (%):	$UR\%$ - início: 50,0
Pressão diferencial no filtro (cm H ₂ O):	Inicial (dH_{ff}): 42,3
Período de amostragem:	Data - início): 05/10/2004
	Hora - início: 14:00
Leitura do horâmetro (cronômetro):	Inicial: 19,25

P_a (mmHg):	760
T_a (°C)- final:	30,1
T_a (K)- final:	303,1
$UR\%$ - final:	66,1
Final (dH_{ff}):	45
Data - final:	06/10/2004
Hora - final:	14:00
Final:	43,25

Deflexão esperada do registrador contínuo de eventos (D):

0,1

CÁLCULOS NO LABORATÓRIO:

Pressão diferencial média em cm H₂O (dH_f) = $(dH_{fr} + dH_{ff})/2$:	43,65
Pressão diferencial média em mmHg (dH_{fHg}) = $(dH_f)/1,36$:	32,10
Pressão de estagnação (P_0) = $P_p - dH_{fHg}$:	727,90
Taxa de pressão média = P_0 / P_p :	0,9578
Vazão média nas condições reais em m³/min - obtida da tabela de vazão (Q_r):	1,185
Vazão média nas condições padrão em m³/min (Q_p) = $Q_r (P_a/P_p) (T_p/T_a)$:	1,1563
Período de amostragem em minutos (t):	1.440
Volume nas condições padrão m³/min (V_p) = $(Q_p) (t)$:	1.665,05
Peso do filtro (M):	Final (M_f): 3,9703
Peso líquido de material particulado (MP) - (M_l) = $M_f - M_i$:	Inicial (M_i): 3,3808
	0,5895
Concentração de material particulado no ar em µg/m³ (PM) = $(M_l) (10^6) V_p$:	354,04

CONTROLE DE QUALIDADE

Q_r entre 1,05 e 1,21 m ³ /min?	Sim (X)	Não ()
Amostrador calibrado conforme a programação?	Sim (X)	Não ()
Registrador de eventos indicou alguma anormalidade?	Sim ()	Não (X)
As condições de sazonalidade foram mantidas?	Sim (X)	Não ()

P_a = pressão atmosférica (média ou sazonal)
 T_a = temperatura ambiente (média ou sazonal)

P_p = pressão padrão
 T_p = temperatura padrão

OBSERVAÇÕES: descarregamento de pó de rocha fosfática, marrom

